

Série
N° D'ORDRE
66

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR DOCTEUR

PAR

Jean HIRTZ

Ingénieur chimiste E. C. I. L.

Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA MESURE
DU TRAVAIL D'ADHÉSION.

DEUXIÈME THÈSE. — L'ÉLECTROPHORÈSE.

Soutenues le 21 Février 1953 devant la Commission d'Examen

MM. PRETTRE	Président.
PARIS	} Examineurs.
BERNARD	

LYON
BOSC Frères
Imprimeurs-Éditeurs
42, quai Gailleton, 42

1953



- UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES -

=====

Doyen

M. DOVIN

Assesseur

M. EYRAUD, Calcul différentiel et intégral

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT

DULAC

VANEY

MEUNIER

MM. SIRE

FROMAGEOT

LOCQUIN

de LARAMBERGUE

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie

DOVIN, Botanique

DEJARDIN, Physique

SOLLAUD, Zoologie

THIBAUD, Physique expérimentale

EYRAUD, Calcul différentiel et intégral

THORAL, Géologie

DOEUVRE, Chimie organique

CORDIER, Physiologie

PRETTRE, Chimie Industrielle

KUHNER, Botanique

COURTY, Chimie-Physique

MALECOT, Mécanique Rationnelle

PARIS, Chimie Minérale

AUMERAS, Chimie

BERNARD, Physique

VIRET, Géologie

COLONGE, Chimie

Maîtres de conférences et chargés de cours

MM. MEUNIER, Chimie Biologique

MOUSSA, Physique

Mme CHAIX, Chimie biologique

M. WAUTIER, Zoologie

MM. JANIN, Physique

BRACONNIER, Mathématiques

NIGON, Zoologie

MENTZER, Chimie biologique

M. CUEILLERON, Chimie

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY, Astronomie et Physique supérieure

STRIFFLING, Météorologie

PELLETIER, Géologie

Mme FIASSON, Zoologie

MM. GARRIGUES, Botanique

MESNARD, Physique

PENNANEAC'H, Mathématiques

MM. PIERRON, Chimie

GAUTHIER J., Chimie

MAZENOT, Géologie

GAUTHIER H., Géologie

MURET, Botanique

FIASSON, Zoologie

TRANCHAT, Physique

Secrétaire

M. ROUX

- PREMIERE THESE -

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA MESURE DU TRAVAIL D'ADHESION



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552303_0001

Au début de cette thèse, il nous est particulièrement agréable de remercier tous ceux qui ont accepté d'apporter leur aide à sa réalisation.

- Tout d'abord à Monsieur le Professeur BERNARD, qui a bien voulu nous accueillir dans son laboratoire et suivre le développement, souvent laborieux, de nos expériences. Nous lui exprimons ici toute notre gratitude.

- A Monsieur Jean COURBIER et à Monsieur le docteur Charles MERIEUX, pour l'aide généreuse qu'ils ont accordée à la réalisation et à l'édition de cette thèse.

- A Monsieur le Professeur BERGER, qui a mis à notre disposition les installations de son laboratoire pour la mesure des isotopes radioactifs.

- A Monsieur le Professeur PRETTE, pour avoir accepté de présider notre jury, et à Monsieur le Professeur PARIS pour avoir bien voulu y participer.

- A tous ceux qui ont aimablement prêté leur concours à ce travail, notamment à nos camarades de laboratoire, Messieurs DAVOINE, PERNOUX et SALVAT.

I N T R O D U C T I O N

Ce travail a été entrepris dans le but d'étudier le côté théorique et purement scientifique de certains problèmes industriels se rattachant à la question générale de l'adhésion.

En effet, la Société Chimique de Gerland, à qui revient l'initiative de ces investigations, présente deux groupes d'activités étroitement conditionnées par les phénomènes d'adhésion:

- le collage des caoutchoucs naturels et synthétiques aux métaux,
- l'interaction des liants et des matériaux dans les revêtements routiers.

De telles questions ont déjà fait l'objet de nombreuses recherches appliquées, au laboratoire et à l'atelier. Mais les progrès réalisés ont toujours été le fruit d'études relativement empiriques : les essais, obligatoirement systématiques sont nombreux et coûteux; l'absence d'éléments directeurs théoriques contraint souvent à recommencer chaque série d'expériences à la base; enfin il est très rare qu'on puisse extrapoler un résultat acquis, ou relier entre elles diverses données expérimentales.

Il semble donc à priori qu'une investigation relative aux lois fondamentales qui conditionnent ces problèmes industriels soit désirable. En fait, cette étude a déjà été abordée par de nombreux chercheurs. La première tâche consiste donc en une bibliographie très large : elle devra couvrir l'aspect théorique du problème général de l'adhésion et les divers renseignements fournis par les recherches appliquées. Cet inventaire, à notre connaissance, n'a jamais été entrepris d'une façon approfondie, ou tout au moins, il n'a pas été publié. Aussi trouvera-t-on dans les pages qui suivent un chapitre de compilation important.

La partie expérimentale de nos recherches pouvait être envisagée de diverses manières. Nous aurions pu, à l'instar de certains de nos prédécesseurs, nous limiter à l'étude détaillée d'un cas particulier emprunté au domaine de la pratique industrielle. Mais cette méthode a toujours abouti à une impasse. Les questions pratiques en effet, font intervenir de nombreux facteurs, et certains (la nature de la vulcanisation

du caoutchouc, la composition et la structure des goudrons et des bitumes (par exemple) sont encore actuellement très mal définis.

Aussi avons-nous préféré nous placer dans un cas simple, de façon à obtenir des résultats très généraux.

L'expérience des problèmes techniques nous avait montré combien l'absence d'une méthode de mesure du travail d'adhésion réel est préjudiciable à leur résolution. Il nous apparaissait avec évidence que tout effort scientifique devait en premier lieu porter sur ce point. Le plan de nos recherches a donc été élaboré pour répondre à la double question :

- Existe-t-il un moyen simple et théoriquement valable pour mesurer le travail d'adhésion ?
- Quelles sont les raisons qui légitiment son utilisation, ou éventuellement son rejet ?

Comme on le verra par la suite, de très nombreux auteurs ont cherché à tirer la valeur du travail d'adhésion des mesures d'angle de raccordement à l'interface solide-liquide. Cette méthode comporte des causes d'erreur dont la théorie est aujourd'hui bien établie. On pouvait cependant penser à l'employer encore, en raison de sa simplicité apparente, en faisant usage de corrections appropriées. C'est pourquoi nous avons repris, après d'autres, mais sous un jour nouveau, l'étude des systèmes solide-liquide et précisé le mécanisme des phénomènes d'adhésion et d'adsorption qui se manifestent à leur interface avec une grande complexité.

PLAN de l'OUVRAGE

PREMIERE PARTIE : DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES .

Chapitre_1_: Le travail d'adhésion.

A. Interprétations mécaniques.

- 1°. Définition du travail d'adhésion.
- 2°. Introduction de la notion d'angle de raccordement.
- 3°. Critique de l'équation de YOUNG-DUPRE.
- 4°. Autres démonstrations de l'équation de YOUNG-DUPRE.
- 5°. Tension d'adhésion.

B. Interprétation thermodynamique.

- 1°. Calcul du travail d'adhésion.
- 2°. Critique de la notion de tension d'adhésion.
- 3°. Détermination de la pression d'étalement.
- 4°. Variante de BOYD et LIVINGSTONE.

C. Conclusions.

Chapitre_2_: Le mécanisme de l'adhésion.

A. Caractéristiques polaires des surfaces.

B. Extension de l'énergie attractive du solide.

- 1°. Détermination de la profondeur de la zone d'attraction.
- 2°. Adhésion due à un film liquide.
- 3°. Charge de rupture des joints.

C. Théories générales du mécanisme de l'adhésion.

D. Conclusions.

Chapitre_3_: Le problème des angles de raccordement.

A. Hystérésis de l'angle de raccordement.

- 1°. Définition de l'hystérésis.
- 2°. Les divers angles de raccordement.
- 3°. Théorie frictionnelle de l'hystérésis.
- 4°. Théories de l'hystérésis basées sur l'adsorption.
- 5°. Hystérésis due à l'orientation moléculaire.
- 6°. Etat actuel de la question.

B. Influence des couches adsorbées sur l'angle de raccordement.

- 1°. Relation entre le degré d'adsorption et la valeur de l'angle de raccordement.
- 2°. Reproductibilité des angles de contact.
- 3°. Théorie de la couche de liquide organique condensée sur les solides.

C. Influence de divers facteurs sur l'angle de contact.

- 1°. Action de la pesanteur.
- 2°. Influence du temps.
- 3°. Influence du relief de la surface solide.
- 4°. Influence de la température.

D. Conclusions.

Chapitre 4: La mesure de l'angle de raccordement et du travail d'adhésion solide-liquide.

A. Le liquide est sous forme de gouttes.

- 1°. Mesure directe de l'angle.
- 2°. Calcul de l'angle.

B. Le liquide est sous forme d'une masse à surface libre.

- 1°. Méthode de la plaque inclinée.
- 2°. Méthode du cylindre immergé.
- 3°. Méthode de la sphère.
- 4°. Méthode tensiométrique.
- 5°. Méthode optique.

C. Le liquide est contenu dans un capillaire.

1°. Tube capillaire.

2°. Cellule de BARTELL.

D. Méthodes permettant de déterminer si l'angle de raccordement est fini ou nul.

E. Mesure du travail d'adhésion.

1°. Méthodes scientifiques.

2°. Méthodes empiriques.

F. Conclusions.

Chapitre 5: Conclusions de la première partie.

DEUXIEME PARTIE : TRAVAIL EXPERIMENTAL.

Chapitre 6: Méthodes de mesure de l'angle de raccordement.

A. Méthode photographique.

1°. Appareillage.

2°. Mode opératoire.

3°. Caractéristiques de la méthode.

B. Méthode optique.

1°. Appareillage.

2°. Mode opératoire.

3°. Caractéristiques de la méthode.

C. Méthode de la sphère.

1°. Appareillage.

2°. Mode opératoire

3°. Caractéristiques de la méthode.

D. Comparaison des trois méthodes.

E. Choix du liquide.

Chapitre 7: Préparation des surfaces.

A. Polissage mécanique.

B. Polissage électrolytique.

1°. Généralités.

2°. Polissage électrolytique du cuivre.

3°. Polissage électrolytique de l'acier inoxydable et de l'aluminium.

C. Traitements superficiels.

1°. Séchage et dégazage.

2°. Saturation.

Chapitre 8: Résultats obtenus par la mesure de l'angle de raccordement.

A. Facteurs semblant influencer sur la valeur de l'angle de raccordement.

1°. Influence du temps.

2°. Influence du volume des gouttes.

3°. Influence des conditions de formation de la goutte.

4°. Influence du type de la surface solide.

5°. Influence des vibrations.

6°. Influence de l'adsorption à la surface du solide.

B. Etude détaillée du phénomène d'évolution de l'angle de raccordement en fonction du temps.

1°. Aspect du phénomène.

2°. Influence de la pesanteur sur l'évolution.

3°. Rapports entre le phénomène d'évolution et l'état de saturation de la surface solide.

4°. Relation entre l'état d'adsorption du solide et les divers facteurs qui semblent influencer sur l'angle de raccordement.

C. Etude des diverses valeurs de l'angle de raccordement.

1°. Diversité des courbes d'évolution.

2°. Angle d'équilibre et angle stable.

3°. Influence de la saturation superficielle du solide sur la dispersion des valeurs de θ .

D. Etude du film d'eau adsorbée par le solide.

E. Conclusions.

Chapitre_9: Observation des couches adsorbées à la périphérie des gouttes.

A. Mode opératoire.

B. Rosées de phosphate de tricrésyle.

C. Rosées d'eau.

D. Conclusions.

Chapitre_10 : Utilisateurs de traceurs radioactifs.

A. Théorie et méthodes.

B. Résultats obtenus.

C. Conclusions.

TROISIEME PARTIE : CONCLUSIONS GENERALES.

- A. Influence des couches adsorbées sur le travail d'adhésion.
- B. Le mécanisme de l'évolution de l'angle de raccordement.
- C. Complexité du processus d'étalement.
- D. Réponses aux deux questions posées à l'origine de ce travail.

CARACTERISTIQUES DES SURFACES ETUDIEES - BIBLIOGRAPHIE -

BIBLIOGRAPHIE -

PREMIERE PARTIE

DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

Une enquête bibliographique sur les phénomènes d'adhésion s'avère relativement difficile, car les publications relatives à ce sujet se classent sous des rubriques très diverses : adhésion, adsorption, mouillage, flottation, collage, chimie ou physique des surfaces, propriétés des films, etc.. Une première investigation donne l'impression qu'il a été peu publié dans ce domaine. Un travail plus approfondi permet de réunir une masse importante de documents, formant malheureusement un ensemble des plus confus.

Les connaissances générales sur l'adhésion sont réunies dans les grands traités, tels que ceux de ADAM (^{2.3}) et de RIDEAL (²⁵⁷). On trouvera dans les pages qui suivent une analyse détaillée de ces problèmes qui permettra d'en évaluer la difficulté, et nous montrera l'évolution progressive des conceptions et des théories.

Nous envisagerons d'abord la notion de travail d'adhésion et les diverses interprétations qu'on en a fournies. Nous étudierons ensuite le mécanisme même des phénomènes d'adhésion. Finalement, nous nous pencherons plus particulièrement sur la question des angles de raccordement et de la mesure du travail d'adhésion.

°
° °

Chapitre 1

LE TRAVAIL D'ADHESION

A) INTERPRETATIONS MECANIQUES -

1°- Définition du travail d'adhésion :

La définition la plus simple et la plus courante consiste à envisager la mise en contact du liquide avec l'unité de surface du solide. Soient γ_S et γ_L les tensions superficielles du solide et du liquide, et

γ_{SL} la tension interfaciale solide-liquide. Au cours de l'étalement du liquide sur le solide, il disparaît une unité de surface du solide et du liquide, et il apparaît une unité d'interface. Le travail résultant est :

$$W_E = -\gamma_S - \gamma_L + \gamma_{SL}$$

Imaginons que le processus exactement inverse puisse être réalisé. La séparation du solide et du liquide exigera le travail :

$$W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (1)$$

W_A représente le travail d'adhésion mis en jeu dans le système solide-liquide envisagé. Cette définition a été formulée pour la première fois par DUPRE en 1869 (¹¹²). Remarquons ici que l'équation (1), telle qu'elle est formulée, est incorrecte, un travail ne pouvant être représenté par une somme de forces. Il est donc nécessaire de préciser qu'on rapporte W_A à l'unité de surface, le déplacement du point d'application de chacune des forces étant alors égal à 1. Certains auteurs ont parfois négligé cette condition, ce qui introduit une certaine confusion dans les raisonnements. Une définition voisine, mais plus abstraite, a été fournie par MICHAUD (²²²).

Considérons une lame solide, d'épaisseur nulle, glissant sans frottement à travers une fente parfaitement étanche, pratiquée dans une paroi séparant un fluide du vide. Supposons de plus que, lorsqu'on déplace la lame, le volume du fluide reste constant : ainsi le travail total est réduit aux seules attractions moléculaires. Dans un tel système imaginaire, la lame tendra à s'enfoncer spontanément dans le fluide ou à en sortir, suivant le sens des forces appliquées à sa surface. Le travail de la force équilibrant la lame pour la formation de 1 cm^2 d'interface, mesure alors l'adhésion.

Cette définition isole un phénomène simple : quand on retire la lame par exemple, le fluide qui se trouvait à son contact cesse tout simplement d'être modifié par son voisinage. Il redevient identique au fluide de l'intérieur. D'autre part le solide émerge dans le vide, sans qu'aucune molécule mobile ne s'offre à son attraction.

Au total, le travail d'adhésion correspond à la formation réversible, et à température constante, d'un cm^2 de la couche superficielle du fluide en contact avec le solide considéré.

Ces deux conceptions impliquent, pour être correctes, que le contact du liquide ne modifie pas la surface du solide; or, cette hypothèse

est loin de la réalité physique.

2°- Introduction de la notion d'angle de raccordement :

Soit un système en équilibre solide, liquide, gaz. Considérons un point O de la ligne de contact des 3 phases. On appelle angle de raccordement (ou angle de contact) l'angle dièdre formé par le plan de la surface solide et le plan tangent à la surface du liquide au point O de la ligne de contact. Cet angle est par convention mesuré dans la phase liquide. On le désigne par le symbole θ . (Fig.1).

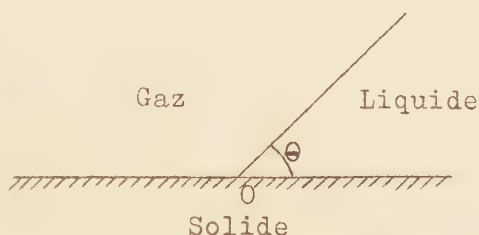


Figure - 1

L'angle de raccordement traduit l'existence d'un équilibre des forces au point O. L'interprétation de cet équilibre soulève toutefois certaines difficultés.

"La relation entre l'angle de raccordement et les tensions superficielles, écrit ADAM (2.p.178), peut être déduite de la figure 1 en traitant les tensions superficielles comme des tensions mathématiques agissant parallèlement aux surfaces, et en résolvant parallèlement à la surface solide. Ceci est légitime, car les tensions mathématiques peuvent toujours être substituées aux énergies libres superficielles physiques pour obtenir les conditions d'un équilibre, si les seules conséquences de cette énergie libre sont envisagées. On a donc :

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA} \cos \theta \quad (2)$$

où γ_{SA} représente la tension superficielle solide-air,

γ_{LA} la tension superficielle liquide-air,

et γ_{SL} la tension interfaciale solide-liquide."

Il est curieux de noter ici qu'on a toujours évité de résoudre ce simple problème de la composition de 3 forces de la manière classique. On se contente de projeter les 3 forces sur l'axe $x - x'$ parallèle à la surface solide, d'où l'on tire l'équation (2) (Fig.2).

Que se passe-t-il si l'on effectue normalement cette projection sur un second axe $y - y'$ perpendiculaire au premier ? On constate que

γ_{LA} se projette selon OR, et il faut supposer, pour se placer dans les conditions d'un équilibre, l'existence d'une 4ème force OR', opposée et

égale à OR (soit $\gamma_{LA} \sin \theta$) perpendiculaire à la surface du solide. C'est pour éviter cette hypothèse qu'on a très généralement évité de résoudre complètement le problème de l'équilibre des forces au point de contact des trois phases.

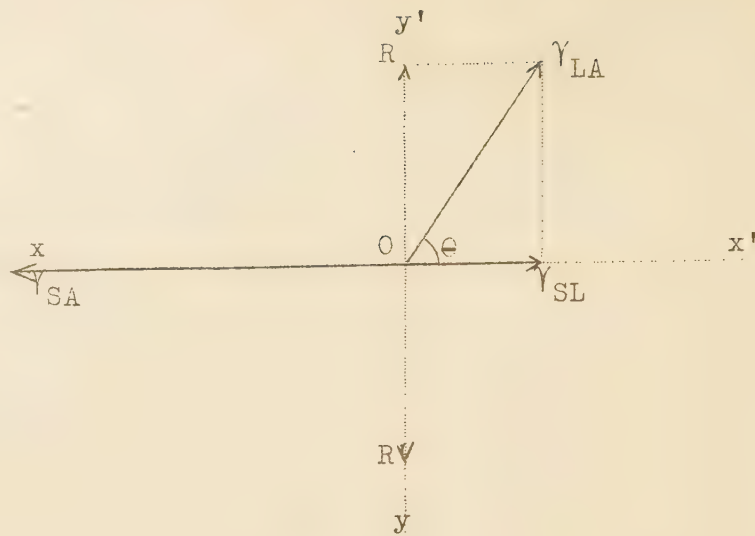


Figure - 2

Or, cette force hypothétique OR est assez facile à ex-

pliquer : c'est la réaction de la surface solide. Considérons en effet ce qui se passe dans le cas d'une interface liquide-liquide-air (124). On observe que le plan de la surface d'un des liquides est déformé au contact de l'autre, qui prend une forme lenticulaire (Fig.3).

Mais dans le cas d'un solide la surface ne peut en général pas se déformer. L'ensemble des forces de cohésion s'opposera donc à la sollicitation de la force OR . Il existe cependant une circonstance particulière où la déforma-



Figure - 3

tion de la surface solide a pu être mise en évidence. SEARS (²⁶⁴) étudie l'adhésion de gouttelettes de plomb fondu déposées sur du cuivre et maintenues 8 heures à la température de 800° , puis brusquement refroidies. Une coupe de l'ensemble solidifié perpendiculaire à l'interface montre la configuration du système et permet la mesure de l'angle de raccordement. Selon l'étude critique de FISHER et DUNN (¹²¹) l'apparence de l'interface correspond à la figure 4.

Le cuivre a donc subi, au-dessous de sa température de fusion, une déformation plastique sous l'influence de la force OR .

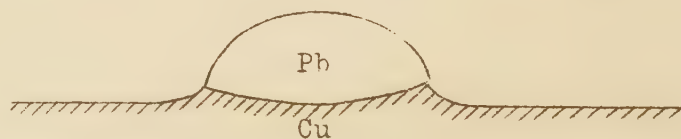


Figure - 4

Cet exemple montre que l'existence d'une force due à la réaction

de la surface solide se justifie parfaitement. Cette force permet de traduire exactement l'équilibre qui correspond à l'existence d'un angle de raccordement solide-liquide-air; on a alors :

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA} \cdot \cos \theta \quad (2)$$

$$R = \gamma_{LA} \cdot \sin \theta \quad (2')$$

L'équation (2) est connue depuis plus d'un siècle. Elle a été donnée, sans preuves, par YOUNG (^{312.313.314}) et reprise par DUPRE (¹¹²). Elle peut être également déduite de la théorie de la capillarité de LAPLACE (¹⁹⁶).

La combinaison des expressions (1) et (2) conduit à l'équation dite de YOUNG-DUPRE:

$$W_A = \gamma_{LA} (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

On voit donc l'intérêt que présente la notion d'angle de raccordement : l'équation (3) permet d'éliminer deux paramètres non mesurables, la tension superficielle du solide et la tension interfaciale solide-liquide, les facteurs restant à mesurer étant la tension superficielle du liquide et son angle de raccordement avec le solide.

3°- Critique de l'équation de YOUNG-DUPRE :

L'équation (3) est connue depuis longtemps (4-242-277-114; voir aussi: 129-175-239-292-2-283). Elle a servi de base à de nombreux travaux. On lui adresse cependant diverses critiques qui ont été analysées en détail par von EICHBORN (¹¹⁵).

a) Le mode d'obtention habituel de l'équation de YOUNG, à partir de considérations incomplètes relatives à l'équilibre des forces mécaniques sur la ligne de contact est, comme nous l'avons montré, assez peu satisfaisant. Mais le plus grave défaut de cette équation est l'impossibilité dans laquelle on se trouve de la vérifier expérimentalement.

b) L'équation de DUPRE exprime un équilibre de forces : elle sous-entend que l'on considère le travail d'adhésion comme une grandeur mécanique, encore qu'il ne soit pas mesurable directement. Or cette conception est insoutenable, car l'adhésion est un phénomène irréversible. Aucune séparation, en effet, ne peut être réalisée par des moyens extérieurs, c'est-à-dire mécaniques. C'est ce qui a été notamment établi par les travaux de HEIDEBROEK (¹⁶⁷) : cet auteur a montré que lorsqu'on essaye de

séparer deux métaux unis l'un à l'autre par une pellicule d'huile, l'huile n'est pas séparée du métal, mais le métal est arraché. De même DERJAGIN (94-95-96-100-101) et TSCHAPEK (²⁹¹) ont établi que la pression nécessaire pour déplacer un liquide se trouvant entre deux surfaces planes augmente quand l'épaisseur de la couche liquide décroît. Il y a donc fixation de couches moléculaires du liquide sur le solide : une séparation ne peut donc pas être exactement l'inverse d'un processus d'adhésion donné.

4°- Autres démonstrations de l'équation de YOUNG :

L'équation de YOUNG peut être retrouvée par diverses voies.

a) Raisonnement mécanique de FOWKES et HARKINS (¹²³). Soit un solide partiellement immergé dans un liquide (fig.5). Si on abaisse ce solide de telle sorte que la ligne de contact en O se déplace de 1 cm., le travail fourni, en négligeant les effets de la gravité, est égal à la diminution d'énergie libre. On aura par unité de longueur selon O :

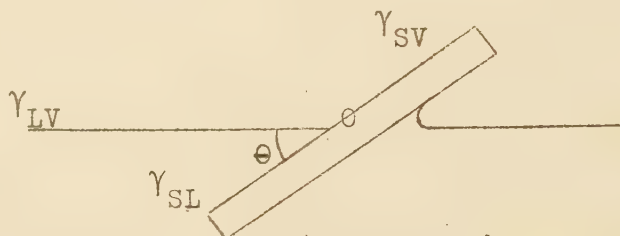


Figure - 5

$$W = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

γ_{SV} étant la tension superficielle du solide en équilibre avec sa vapeur, γ_{LV} celle du liquide en équilibre avec sa vapeur.

Puisque W est le travail fourni par unité de surface déplacée, on peut poser :

$$W = t.s.$$

où s est l'amplitude du déplacement, et t la force appliquée par unité de longueur de la ligne de contact. Puisque la force t, s'exerçant parallèlement à la surface, est équilibrée par une force égale et opposée, on a :

$$t = \gamma_{LV} \cdot \cos \theta$$

$$\text{d'où : } \gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot \cos \theta$$

b) Raisonnement thermodynamique de DERJAGIN (⁹⁷).

Il s'applique à l'angle de contact microscopique θ_0 qui est celui d'un microsegment de la ligne de contact, compte tenu du microre-

lief en ce point.

Supposons un plan impondérable infiniment mince immergé dans un liquide et formant un angle α avec l'horizontale. Pour que cette plaque soit en équilibre, il faut lui appliquer la force Q :

$$Q = 2 l \cdot \gamma_L \cdot \cos \theta_0$$

(l étant la longueur de la ligne de contact), cette force agit parallèlement au plan selon une ligne de plus grande pente.

Pour un déplacement isotherme, thermodynamiquement réversible de la plaque, dx , dans la direction de la force Q , on peut écrire :

$$Qdx = 2 (\gamma_S - u_{SL}) ldx + 2 \sum \Gamma_i \mu_i ldx$$

u_{SL} étant l'énergie libre spécifique de l'interface solide-liquide, Γ_i et μ_i , l'adsorption et le potentiel chimique du i -ème composant.

Le premier terme de droite exprime l'incrément dans l'énergie libre des interfaces, le 2ème terme l'incrément dans l'énergie libre du liquide dû à la désorption à l'intérieur de la masse du liquide d'une partie de l'interface solide-liquide qui disparaît.

La comparaison de ces deux équations donne :

$$\gamma_L \cdot \cos \theta_0 = \gamma_S - \gamma_{SL}$$

où :

$$\gamma_{SL} = u_{SL} - \sum \Gamma_i \mu_i$$

5°- Tension d'adhésion :

La quantité $\gamma_{LA} \cdot \cos \theta$ a été appelée par FREUNDLICH (¹²⁷⁻¹²⁸) la "tension d'adhésion", et elle est fréquemment utilisée. Elle est égale à la différence entre les tensions superficielles solide-air et solide-liquide, c'est-à-dire à $(W_A - \gamma_{LA})$.

B) INTERPRETATION THERMODYNAMIQUE -

Jusqu'en 1942, l'interprétation du phénomène d'adhésion est restée, malgré de nombreuses tentatives, dans une impasse. Ceci non seulement parce qu'on envisageait le problème d'un point de vue uniquement mécanique, mais aussi parce que l'on n'apportait pas suffisamment d'attention à la complexité des processus d'adhésion.

Aussi est-ce le grand mérite de HARKINS et LIVINGSTONE d'avoir mis au point une théorie thermodynamique de l'adhésion, dans laquelle la

notion d'énergie libre superficielle remplace celle de la tension superficielle. Ils surent de plus relier entre eux des phénomènes que l'on considérait jusqu'ici trop isolément : l'adhésion, l'adsorption, l'immersion, l'émersion. Ils parvinrent ainsi à donner de l'adhésion des définitions entièrement nouvelles, et beaucoup plus proches de la réalité. Ils démontrèrent les erreurs de leurs prédécesseurs et purent confirmer leur théorie par des données expérimentales.

Nous exposerons donc en détail cette théorie fondamentale. Elle repose sur le concept nouveau de "pression d'étalement". Ce concept, comme l'a noté WOOG (³⁰⁶), fut déjà suggéré en 1864 par TOMLINSON (²⁸⁴⁻²⁸⁵); il servit de base aux premiers travaux de HARKINS et FELDMAN (¹⁵⁸) en 1922 pour calculer la valeur du coefficient d'étalement et fut repris ensuite par CARY et RIDEAL (⁸²).

1°- Calcul du travail d'adhésion :

Un ensemble de données expérimentales et théoriques (¹⁵⁰) montrent que le travail d'adhésion calculé à l'aide de l'équation de YOUNG-DUPRE :

$$W_{A(SL)} = \gamma_L (1 + \cos \theta_{SL})$$

ne représente qu'une fraction anormalement faible de l'énergie libre superficielle du solide. C'est ce qui amène HARKINS et LIVINGSTONE (¹⁶⁶) à considérer cette équation comme incorrecte et à la formuler différemment. L'originalité de leur point de vue réside dans la notion de la variation d'énergie libre interfaciale qui accompagne le transfert d'une substance d'une phase dans une autre (énergie libre de transfert de phase). Leur raisonnement se résume de la façon suivante :

I. Considérons tout d'abord un solide et un liquide ayant en commun une interface de 1 cm^2 . Séparons-les. L'accroissement d'énergie libre $f_{A(SL)}$ correspondant à l'apparition de 1 cm^2 de surface du solide et du liquide d'énergie libre superficielle γ_S et γ_L , et à la disparition d'un cm^2 d'interface d'énergie libre γ_{SL} , est donnée par :

$$f_{A(SL)} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (4')$$

Cette équation exprime le travail nécessaire pour séparer le liquide du solide, c'est à dire le travail d'adhésion :

$$f_{A(SL)} = W_{A(SL)} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (4)$$

II. A l'heure actuelle, on ignore encore le moyen de mesurer γ_S et γ_{SL} ; l'équation (4) est donc inutilisable. Il est nécessaire de recourir à des méthodes moins directes pour obtenir la valeur de $W_{A(SL)}$.

III. Considérons maintenant un liquide dans lequel on immerge un solide finement divisé. Si l'on transfère le solide du vide dans le liquide, il y a diminution de l'énergie libre. Le processus inverse, ou émergence, correspond à une augmentation de l'énergie libre, lorsque le solide passe du liquide au vide. Cette augmentation d'énergie, ou énergie libre d'émergence f_E , vaut dans le cas du passage du liquide au vide :

$$f_{E(SL)} = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (5')$$

puisque'il apparaît l'unité de surface du solide et qu'il disparaît l'unité d'interface solide-liquide. Cette augmentation d'énergie libre mesure aussi l'énergie libre de transfert du solide passant du liquide au vide :

$$f_{E(SL)} = f_{r(SL)} = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (5)$$

De même pour le passage de la vapeur au vide :

$$f_{E(SV)} = f_{r(SV)} = \gamma_S - \gamma_{SV} \quad (5a)$$

Si la vapeur est saturée, on écrit la même formule en remplaçant l'indice V par V^o .

IV. Considérons l'accroissement d'énergie libre de transfert de phase lorsque le solide passe d'un liquide à sa vapeur : on l'écrit $f_{r(LV^o)}^S$. On a :

$$f_{r(LV^o)}^S = \gamma_{SV^o} - \gamma_{SL} \quad (6)$$

Il apparaît l'unité d'interface solide-vapeur; il disparaît l'unité d'interface solide-liquide. On peut écrire :

$$f_{r(LV^o)}^S = - f_{r(V^oL)}^S = \gamma_{SV^o} - \gamma_{SL} \quad (6)$$

La quantité $- f_{r(V^oL)}^S$ exprime la diminution d'énergie libre quand le solide est transféré de la vapeur saturée au liquide. Ceci correspond au processus d'étalement du liquide sur le solide précédemment en contact avec la vapeur saturée du liquide. A l'abaissement d'énergie libre correspond une pression d'étalement du liquide sur le solide, soit $\phi^S(LV^o)$.

$$\Phi^S_{(LV^0)} = -f^S_{r(LV^0)} = \gamma_{SV^0} - \gamma_{SL} \quad (7)$$

V. Examinons maintenant ce qui se passe au point de contact O de la figure 6. Les forces en présence sont en équilibre conformément à l'équation :

$$\gamma_{SV^0} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV^0} \cdot \cos \theta_{SL} \quad (8)$$

Ce processus implique une pression d'étalement :

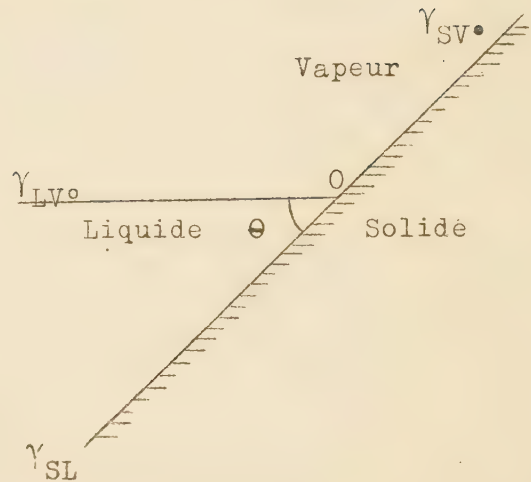


Figure - 6

$$\Phi^S_{(LV^0)} = \gamma_{SV^0} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV^0} \cdot \cos \theta_{SL} \quad (9)$$

On peut également prendre pour symbole de la pression d'étalement $\Phi^{L/S}$, pour le relier au coefficient d'étalement $S^{b/a}$ utilisé par HARKINS (149-158) pour exprimer la pression d'étalement initiale d'un film double d'un liquide sur un autre liquide. Par convention $\Phi^{L/S}$ représente l'étalement du liquide sur la surface vierge du solide (pression d'étalement initiale).

$$\Phi^{L/S} = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (9')$$

tandis que la pression d'étalement finale :

$$\Phi^{L/S'} = \gamma_{SV^0} - \gamma_{SL} = \Phi^S_{(LV^0)} \quad (10)$$

correspond à la pression d'étalement définie par l'équation (9).

VI. Le travail d'adhésion est égal, selon l'équation (4) à la somme de 3 termes, dont seul γ_L est mesurable.

Il est cependant possible de concevoir une série de processus au cours desquels la surface du solide, initialement dans le vide, vient en contact avec celle du liquide, pour former l'interface SL.

Processus 1 :

Le solide est dans le vide. On admet très lentement la vapeur du liquide, jusqu'à saturation. On immerge ainsi le solide venant du vide dans la vapeur saturée du liquide : son énergie libre diminue donc de la

quantité correspondant à l'énergie libre d'immersion $f_{I(SV^0)}$:

$$f_{I(SV^0)} = \gamma_{SV^0} - \gamma_S$$

$$\text{ou : } -f_{I(SV^0)} = \gamma_S - \gamma_{SV^0} = f_{E(SV^0)} \quad (5b)$$

Processus 2 :

Le solide est transféré de la vapeur saturée du liquide au liquide. Son énergie libre décroît d'une quantité correspondant à l'énergie libre de transfert $\phi^S_{(V^0L)}$

$$\phi^S_{(V^0L)} = -\gamma_{SV^0} + \gamma_{SL}$$

$$\text{ou : } \phi^S_{(LV^0)} + \gamma_{SV^0} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV^0} \cdot \cos \theta_{SL} \quad (\text{d'après (8)})$$

Au cours de ces deux opérations, le solide est finalement transféré du vide dans le liquide. On peut calculer l'énergie libre d'immersion relative à ce passage :

$$f_{I(SL)} = f_{I(SV^0)} + \phi^S_{(V^0L)}$$

$$\text{ou : } -f_{I(SL)} = -f_{I(SV^0)} - \phi^S_{(V^0L)}$$

$$= -f_{I(SV^0)} + \phi^S_{(LV^0)}$$

$$= -f_{I(SV^0)} + \gamma_{LV^0} \cdot \cos \theta_{SL} \quad (11)$$

VII. Calculons maintenant le travail d'adhésion :

D'après l'équation (4)

$$W_{A(SL)} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}$$

D'autre part :

$$f_{I(SL)} = \gamma_{SL} - \gamma_S$$

$$\text{ou : } -f_{I(SL)} = \gamma_S - \gamma_{SL} = f_{E(SL)}$$

D'où l'on tire :

$$W_{A(SL)} = -f_{I(SL)} + \gamma_L$$

ou :

$$\boxed{W_{A(SL)} = f_{E(SL)} + \gamma_L} \quad (12)$$

Mais calculons $-f_I(SL)$:

$$\begin{aligned} f_I(SL) &= f_I(SV^0) + \phi^S(V^0L) \\ -f_I(SL) &= -f_I(SV^0) - \phi^S(V^0L) \\ &= -f_I(SV^0) + \phi^S(LV^0) \\ &= f_I(SV^0) + \gamma_{LV^0} \cdot \cos \theta_{SL} \end{aligned}$$

D'où l'on tire :

$$\begin{aligned} W_{A(SL)} &= -f_I(SV^0) + \gamma_{LV^0} \cdot \cos \theta_{SL} + \gamma_L \\ &= f_E(SV^0) + \gamma_L \cdot \cos \theta_{SL} + \gamma_L \\ \boxed{W_{A(SL)} &= f_E(SV^0) + \gamma_L \cdot (1 + \cos \theta_{SL})} \quad (13) \end{aligned}$$

et encore :

$$\boxed{W_{A(SL)} = f_E(SV^0) + \phi^S(LV^0) + \gamma_L} \quad (14)$$

Ainsi le travail d'adhésion est la somme de 3 termes qui peuvent être déterminés expérimentalement : a) l'énergie libre d'émersion $f_E(SV^0)$ qui est égale à l'énergie libre d'immersion du solide dans la vapeur $f_I(SV^0)$ changée de signe; b) l'énergie libre de transfert $\phi^S(LV^0)$ du solide de l'intérieur du liquide à l'intérieur de la vapeur saturée, cette énergie étant égale à la pression d'étalement $\phi^{L/S'}$ du liquide sur la surface du solide en équilibre avec la vapeur saturée du liquide; c) l'énergie libre superficielle du liquide.

2°- Critique de la notion de tension d'adhésion :

FREUNDLICH (¹²⁷) a défini une "Haftspannung", habituellement appelée tension d'adhésion $A^{L/S}$, selon deux équations :

$$A^{L/S} = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (15)$$

$$A^{L/S'} = \gamma_{LG} \cdot \cos \theta \quad (16)$$

où S représente la surface vierge du solide et S' la surface du solide en équilibre avec la vapeur saturée du liquide.

De ces deux équations, la seconde est toujours correcte puisqu'elle exprime une définition tandis que la première est correcte seulement si γ_{SG} désigne la surface du solide en équilibre avec la vapeur saturée du liquide. Or, en général, on remplace γ_S de l'équation (4) par γ_{SG} de l'équation (15). On utilise alors (15) comme si elle s'écrivait :

$$A^{L/S'} = \gamma_S - \gamma_{SL}$$

On la combine ensuite à (4) et on en tire :

$$W_A(SL) = \gamma_{LV^0} (1 + \cos \theta).$$

Cette équation, couramment utilisée pendant de longues années, est incorrecte et bien différente des expressions (12) (13) et (14).

Mais cependant, si l'on écrit :

$$W_A(SV^0, L) = \gamma_{LV^0} (1 + \cos \theta)$$

l'équation redevient correcte. Elle tend alors à représenter la décroissance d'énergie libre interfaciale impliquée dans la mise en contact du liquide et de la surface du solide recouverte d'un film en équilibre avec la vapeur saturée du liquide. Ce travail est bien un travail d'adhésion, mais ce n'est pas le travail d'adhésion solide-liquide. En effet, le processus exactement inverse réaliserait la séparation, non pas rigoureusement à la surface du solide, mais très légèrement à l'intérieur du liquide. HARKINS et LIVINGSTONE recommandent donc d'abandonner l'expression habituelle du travail d'adhésion, qui est incorrecte, et de remplacer le terme tension d'adhésion par celui de pression d'étalement.

3°- Détermination de la pression d'étalement $\phi^{L/S'}$.

I. Cas où $\theta > 0$:

La seule difficulté réside ici dans la mesure de θ . On applique ensuite l'équation (9) :

$$\phi^{L/S'} = \gamma_{SV^0} - \gamma_{SL} = \gamma_L \cdot \cos \theta$$

La question de la mesure de θ sera examinée au chapitre 3.

II. Cas où $\theta = 0$:

On pourrait croire que l'on ait très simplement ici :

$$\phi^{L/S'} = \gamma_L \cdot \cos \theta = \gamma_L$$

Mais on trouve dans la littérature l'opinion généralement admise que, pour $\theta = 0$, l'équation :

$$W_A = \gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cdot \cos \theta$$

perd sa validité. Ce point de vue a pour origine la confusion des concepts de pression d'étalement initiale et finale.

Pour ce qui est de la pression d'étalement initiale, son expression usuelle est, comme on l'a montré :

$$\begin{aligned} \phi^{L/S} &= \gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_{SV^0} + \phi^{L/S'} \\ &= \gamma_S - \gamma_{SV^0} + \gamma_L \cdot \cos \theta_{SL}. \end{aligned}$$

$$\text{d'où : } \gamma_{SV^0} - \gamma_{SL} = \gamma_L \cdot \cos \theta_{SL}$$

On voit donc que l'équation :

$$\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cdot \cos \theta$$

si universellement admise, est incorrecte. Elle ne devient acceptable qu'à la condition de remplacer γ_S par γ_{SV^0} . Il n'est donc pas possible d'exprimer la pression d'étalement initiale d'un liquide sur un solide par $\gamma_L \cdot \cos \theta$, que θ soit fini ou nul.

Pour calculer $\phi^{L/S}$, on doit recourir à une méthode indirecte (184). On utilise l'équation d'adsorption de GIBBS, comme l'a montré BANGHAM (22-23-17)

$$\phi^{L/S} = \gamma_S - \gamma_{SL} = \frac{R T}{V \Sigma} \int_0^p \frac{v}{p} dp$$

où :

- R = constante des gaz
- T = température absolue
- V = volume molaire du gaz
- Σ = surface spécifique du solide
- p = pression d'équilibre du gaz adsorbé
- v = volume de gaz adsorbé par gr^{-1} de solide

Si la pression d'étalement initiale ne peut en aucun cas être mesurée par $\gamma_L \cdot \cos \theta$, la pression d'étalement finale par contre est donnée correctement par cette formule. On a en effet :

$$\phi^{L/S'} = \gamma_{SV^0} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV^0} \cdot \cos \theta$$

Cette équation est valable dans tous les cas, et notamment lorsque $\theta = 0$,

$$\phi L/S' = \gamma_{LV}.$$

4°- Variante de BOYD et LIVINGSTONE (⁶⁸) :

Dans une publication postérieure de quelques mois à celle de HARKINS et LIVINGSTONE (¹⁶⁶), on trouve développée la théorie que nous venons d'exposer, nuancée de quelques données nouvelles que nous résumerons brièvement :

I. Définition de la pression d'étalement -

Les auteurs étendent l'équation de GIBBS (¹³⁴) relative à l'adsorption à l'interface de deux fluides au cas de l'interface solide-fluide S/F .

Soient :

E_{SO} : l'énergie totale de la surface,

S_{SO} : l'entropie de la surface,

Γ_i : la densité superficielle de l'espèce chimique i ,

μ_i : le potentiel chimique de l'espèce chimique i ,

T : la température absolue,

on peut définir une quantité ζ dans le cas d'un système formé des deux composants 1 et 2, par :

$$\zeta = E_{SO} - T S_{SO} - \mu_1 \Gamma_1 - \mu_2 \Gamma_2 \quad (17)$$

Cette quantité ζ représente la tendance à la contraction dans la partie de la surface du fluide qui est en contact avec le solide : c'est la tension superficielle du solide en contact avec le fluide. Elle peut être positive ou négative.

Pour une même surface, et à une même température, mais pour différents liquides, les valeurs de la tension interfaciale γ_{SL} différeront de celles de ζ par une constante, à savoir la valeur de γ_S pour la surface du solide dans le vide.

ζ est donc défini par :

$$\zeta = \gamma_{SL} - \gamma_S = - \pi \quad (18)$$

ou encore, π , la pression d'étalement, est égale à la différence entre

l'énergie libre de la surface vierge (dans le vide) et l'énergie libre de la surface en équilibre avec un liquide (ou éventuellement un gaz). Nous noterons ici que π , tel qu'il est défini, correspond à la pression d'étalement initiale de HARKINS et LIVINGSTONE (¹⁶⁶).

II. Variation d'énergie libre d'une surface solide par immersion dans un liquide :

Si l'on dépose une goutte de liquide sur la surface fraîchement formée d'un solide, en l'absence de tout autre composant, on peut théoriquement avoir :

- soit étalement complet jusqu'à formation d'un film mince d'épaisseur uniforme,

- soit étalement limité jusqu'à l'apparition d'une forme d'équilibre définissant un angle de contact entre le liquide et le solide recouvert alors d'un film. La formation de ce film implique un transfert des molécules du liquide à la surface, à travers la phase vapeur de la goutte (¹⁴⁵).

Selon GIBBS (¹³⁴), un angle de contact d'équilibre apparaît à la condition suivante :

$$\gamma_{SB} - \gamma_{SA} = \gamma_{AB} \cdot \cos \theta_E \quad (19)$$

où A et B sont les deux phases du système formé avec le solide.

D'après (18) on a :

$$\pi_{SB} = -\gamma_{SB} = \gamma_S - \gamma_{SB}$$

$$\pi_{SA} = -\gamma_{SA} = \gamma_S - \gamma_{SA}$$

(19) peut donc s'écrire :

$$\pi_{SA} - \pi_{SB} = \gamma_{AB} \cdot \cos \theta_E$$

ou encore :

$$\gamma_{SB} - \gamma_{SA} = \gamma_{AB} \cdot \cos \theta_E$$

Si la phase B est la vapeur saturée et la phase A le liquide pur avec lequel la vapeur est en équilibre, on a :

$$\gamma_{SV^0} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV^0} \cdot \cos \theta_E \quad (20)$$

Cette égalité peut encore s'écrire :

$$(\gamma_S - \gamma_{SL}) - (\gamma_S - \gamma_{SV^0}) = \gamma_{LV^0} \cdot \cos \theta_E \quad (21)$$

et si $\theta_E = 0$, elle devient :

$$(\gamma_S - \gamma_{SL}) - (\gamma_S - \gamma_{SV^0}) = \gamma_{LV^0} \quad (22)$$

La quantité $(\gamma_S - \gamma_{SV^0})$ représente l'énergie libre d'immersion à température constante de l'unité de surface du solide pur dans une quantité infinie de vapeur saturée, et $(\gamma_S - \gamma_{SL})$ représente la même énergie d'immersion dans le liquide pur.

On peut donc calculer l'une de ces énergies d'immersion connaissant l'autre, θ_E et γ_{LV^0} .

III. Travail d'adhésion d'un liquide à un solide :

Le travail d'adhésion d'un liquide pur à un solide pur est donné par :

$$W_A = \gamma_S - \gamma_{SL} + \gamma_{LV^0}$$

On peut donc le calculer à partir de l'énergie libre d'immersion $(\gamma_S - \gamma_{SL})$. La mesure de l'énergie libre d'immersion permet ainsi d'obtenir une mesure de la tendance du liquide à s'étaler sur la surface initialement propre du solide.

Si le liquide s'étale en formant un film à "couche double", on peut définir un coefficient initial d'étalement :

$$S^{LV^0/S} = \gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_{LV^0} \quad (23)$$

et un coefficient final d'étalement :

$$S^{LV^0/SV^0} = \gamma_{SV^0} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV^0} \quad (24)$$

Par combinaison de (24) et (20) on obtient :

$$S^{LV^0/SV^0} = \gamma_{LV^0} (\cos \theta_E - 1) \quad (25)$$

Remarquons ici qu'il est bon de noter la différence entre la pression d'étalement initiale ou finale définie par HARKINS et LIVINGSTONE et reprise par BOYD et LIVINGSTONE et le coefficient d'étalement, initial ou final, utilisé en plus par BOYD et LIVINGSTONE.

	Pression d'étalement	Coefficient d'étalement
Initial	π ou $\phi^{L/S} = \gamma_S - \gamma_{SL}$	$S^{LV^0/S} = \gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_{LV^0}$
Final	$\phi^{L/S'} = \gamma_{SV^0} - \gamma_{SL}$ $= \gamma_{LV^0} \cdot \cos \theta$	$S^{LV^0/SV^0} = \gamma_{SV^0} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV^0}$ $= \gamma_{LV^0} (\cos \theta_E - 1)$

On peut cependant relier l'un à l'autre ces deux termes dans le cas où $\theta = 0$.

En effet la combinaison des équations (22) et (23) donne :

$$S^{LV^0}/S = \gamma_S - \gamma_{SV^0} \quad (26)$$

A ce moment, le coefficient d'étalement initial S^{LV^0}/S représente l'énergie libre d'immersion à température constante de l'unité de surface du solide pur dans une quantité infinie de vapeur saturée, tandis que la pression d'étalement initiale représente la même valeur pour l'immersion dans le liquide pur.

La pression d'étalement finale correspond de même à l'immersion dans le liquide pur de la surface du solide en équilibre avec la vapeur saturée du liquide. Enfin le coefficient d'étalement final s'annule.

Nous devons ajouter qu'une certaine confusion plane encore sur ce groupe de définitions; ceci d'autant plus que HARKINS (¹⁴⁹⁻¹⁵⁸) a déjà employé le terme de coefficient d'étalement initial ou final pour exprimer l'étalement d'un liquide sur un autre, et que par la suite, il l'a rapproché de celui de pression d'étalement.

L'équation (25) permet le calcul du coefficient final d'étalement. Cependant les égalités (23) et (24) se réfèrent à la tendance du liquide à s'étaler sur le solide sans changement de θ , alors que le θ_E de (25) se rapporte aux conditions d'équilibre. On peut pourtant lever cette restriction si au cours de l'étalement le mouvement du liquide sur le solide est infiniment lent : θ prend alors théoriquement sa valeur d'équilibre. Dans de telles conditions, l'évaporation à partir du liquide, et la condensation sur le solide (étalement secondaire de HARDY (¹⁴⁵)) peut constituer le processus de recouvrement du solide. Le résultat final à l'équilibre, dans chaque cas, sera la formation sur le solide d'un film extrêmement mince, à couche double où $\theta = 0$, ou non si $\theta > 0$.

Le travail d'adhésion défini par :

$$W_A = \gamma_S - \gamma_{SL} + \gamma_{LV^0}$$

représente la quantité d'énergie nécessaire pour détruire 1 cm² d'interface solide liquide, et créer une unité de surface du solide et du liquide. Cependant une telle séparation parfaite est impossible : il restera pratiquement sur le solide au moins une monocouche en équilibre avec la vapeur saturée du liquide. On peut définir alors le travail d'un tel processus de séparation par :

$$W'_A = \gamma_{SV^0} - \gamma_{SL} + \gamma_{LV^0} \quad (26)$$

En substituant (26) dans (20), il vient :

$$W'_A = \gamma_{LV^0} (1 + \cos \theta_E)$$

Dans le cas où $\theta_E = 0$, on a :

$$W_A - W'_A = \gamma_S - \gamma_{SV^0} = s^{LV^0}/s$$

Le coefficient d'étalement initial est alors égal à la différence des travaux d'adhésion et de séparation.

C - CONCLUSIONS -

Au terme de ce chapitre, il n'est pas permis de douter des progrès considérables que l'on doit aux travaux de HARKINS et de son école. Ils ont en effet renouvelé complètement nos vues dans le domaine des énergies superficielles grâce à une conception thermodynamique d'ensemble, qui a finalement abouti à une théorie unifiée des phénomènes d'adhésion et d'adsorption (¹⁸⁵).

L'ancienne équation de YOUNG-DUPRE, base de tant de travaux, objet de tant de discussions, apparaît ainsi sous son véritable jour. Sa faiblesse fondamentale provient du fait qu'on l'établit en raisonnant sur les tensions superficielles : or ces forces de tensions sont des forces imaginaires, utilisées pour la commodité de nos raisonnements mécaniques. La réalité est bien plus compliquée. HARKINS fait progresser nos idées à ce sujet, en pénétrant précisément dans cette complexité. Son étude des variations de l'énergie libre superficielle des solides au cours des divers processus qui se superposent et s'interpénètrent dans le phénomène global de l'adhésion, serre la réalité de beaucoup plus près que précédemment. Mais cette plus grande rigueur de l'interprétation s'accompagne obligatoirement d'une plus grande complication des formules qui la traduisent. Aussi parvient-on à l'établissement des trois équations fondamentales (12)(13)(14), qui donnent la valeur du travail d'adhésion solide-liquide.

Que reste-t-il maintenant de l'équation de YOUNG-DUPRE ? En fait, nous dit HARKINS, elle représente quand même un certain travail d'adhésion. Ce n'est qu'une partie, une faible partie même, du véritable travail d'adhésion solide-liquide, correspondant à la mise en contact de la surface vierge du solide et du liquide en équilibre avec sa vapeur saturée. Cette équation exprime le travail relatif à la création de l'interface formée

par le solide recouvert d'un film en équilibre avec la vapeur saturée du liquide et le liquide.

Ramenée à cette signification réduite, l'équation de YOUNG-DUPRE peut-elle encore présenter quelque utilité ? Nous devons noter ici que les conceptions de HARKINS s'appliquent à des processus qui, bien que parfaitement réalisables au laboratoire, n'en restent pas moins assez éloignés de ce qui se passe lors de la mise en contact d'un solide et d'un liquide dans des conditions quelconques. A moins de précautions particulièrement rigoureuses, la surface d'un solide est toujours recouverte d'un film adsorbé, plus ou moins équilibre avec le liquide étudié. Le travail d'adhésion qui se trouve alors impliqué dans la mise en contact est bien à peu près celui que représente l'équation de YOUNG-DUPRE, ou tout au moins il en est beaucoup plus proche que du travail d'adhésion vrai relatif à une surface solide vierge.

En conclusion, l'équation de YOUNG-DUPRE nous semble susceptible de conduire encore à des résultats intéressants, à condition d'en limiter la signification selon les indications de HARKINS et LIVINGSTONE, et de prendre au cours des expériences toutes les précautions nécessaires pour qu'elle demeure correcte. Nous l'envisagerons donc comme pouvant servir de base à une méthode de mesure simple et théoriquement valable du travail d'adhésion. Notre travail consistera essentiellement à vérifier si cette méthode, avec les limitations strictes qu'elle impose, reste cependant utilisable.

°
° °

Chapitre 2

LE MECANISME DE L'ADHESION

A. CARACTERISTIQUES POLAIRES DES SURFACES -

Les forces intermoléculaires qui déterminent le processus d'adhésion appartiennent, selon DE BRUYNE (75-77) à deux types :

- les forces primaires (ou chimiques) dues aux liaisons ioniques ou covalentes,
- les forces secondaires (ou de VAN DER WAALS) dues à un effet de dispersion (LONDON) d'induction (DEBYE) ou d'orientation (KEESOM)

Il est relativement très rare que l'adhésion dépende des forces primaires : peut-être cela est-il le cas dans l'adhésion du caoutchouc au laiton par des liaisons, sulfurées, probablement aussi lors du recouvrement des métaux par certains verres (¹⁷⁹) et enfin dans l'adhésion présentée par des feuillets de mica fraîchement clivés dans le vide (²³²).

Les forces secondaires suffisent en général à expliquer des énergies d'adhésion observées (⁷⁷); elles peuvent avoir diverses origines. Les forces d'orientation existent seulement lorsque les molécules sont des dipôles électriques permanents. Les forces d'induction apparaissent entre un dipôle permanent et un dipôle induit dans une molécule voisine. Les forces de dispersion se produisent par interaction entre des systèmes d'électrons, sans rapport avec la présence ou l'absence d'effets d'orientation ou d'induction. L'effet d'induction est faible, comparé aux deux autres. Aussi la prépondérance des forces, soit de dispersion, soit d'orientation, détermine le caractère de la liaison. Ces deux types de forces correspondent à la distinction bien connue entre liquides hydrophiles ou polaires (orientation) et liquides organophiles ou non polaires (dispersion).

On peut, selon DE BRUYNE, appliquer ces considérations à l'interface adhésif-adhérent : il faut que les deux éléments présentent le même caractère, hydrophile ou organophile. Ainsi par exemple, le polystyrolène ne peut être collé avec un adhésif hydrophile, à moins que sa surface n'ait été rendue elle aussi hydrophile par traitement avec un acide fort (³²⁰).

Cette différence entre les propriétés des surfaces où prédominent des forces, soit de dispersion, soit d'orientation, se manifeste par la chaleur de recouvrement. BRUNAUER (⁷⁴) a montré qu'un solide hydrophile dégage plus de chaleur quand il est mouillé par l'eau que par un liquide organique non polaire, alors que c'est l'inverse pour un solide organophile.

Il est donc en général impossible de faire des joints solides de substances polaires avec des adhésifs non polaires, et vice-versa. De plus, il est probable que sur des surfaces lisses, la solidité du joint est en rapport avec l'intensité des forces moléculaires; on peut donc s'attendre à ce que les adhésifs non polaires, qui font intervenir surtout les forces de dispersion soient inférieurs aux adhésifs hydrophiles : ces derniers possèdent une attraction d'orientation plusieurs fois supérieure à celle que produisent les forces de dispersion. Comme le caoutchouc exige des adhésifs

non polaires, on comprend qu'une méthode de collage efficace soit celle qui fait intervenir les forces primaires (l'aitonnage)

De toute façon, l'interaction des dipôles ou des dipôles induits permet dans bien des cas d'expliquer l'attraction d'un corps par un autre. On sait par exemple que les molécules à longues chaînes, avec un dipôle à chaque extrémité, s'orientent d'elles-mêmes à une interface; le moment de dipôle de ces molécules est en rapport avec leur poids moléculaire (⁷⁰). TRILLAT a d'ailleurs montré l'orientation des molécules d'acides gras sur une surface métallique, le groupement COOH contre le métal et la chaîne hydrocarbonnée à l'extérieur, ce qui permet un glissement aisé des molécules de la deuxième couche (²³⁸). Des essais sur la friction de glissement ont établi qu'elle passait par un minimum avec les produits non polaires, et que dans le cas des produits polaires, elle augmentait en fonction du poids moléculaire (¹¹¹).

RIDEAL (²⁵⁷) a trouvé une relation entre l'énergie d'adhésion et le poids moléculaire d'une série d'alcools, en mesurant la force nécessaire à la séparation d'un cylindre d'acier posé sur une plaque de verre humectée du liquide : l'adhésion croît en fonction linéaire du poids moléculaire.

Dans le domaine des plastiques, la notion de polarité est souvent importante : on peut accroître leurs propriétés adhésives en créant des groupements polaires à leur surface, par addition d'un corps polaire (⁷⁹), par hydrolyse de groupements esters (²⁷⁵), ou par d'autres procédés. On a ainsi démontré (¹⁷⁴) qu'en remplaçant progressivement dans un chloracétate de polyvinyle l'acétate par de l'acide maléique, l'adhésion à la cellulose régénérée augmente proportionnellement à la concentration en COOH. Cette adhésion serait imputable aux liaisons dipôle-dipôle OH-COOH. La fonction acide est bien responsable de l'adhésion, car les esters de l'acide maléique sont sans effet (¹⁰⁹).

Un travail récent (¹¹⁸⁻¹¹⁹) a attiré l'attention sur la polarisation des ions adsorbés dans le champ de forces très asymétrique régnant à une interface. Le champ non compensé à l'interface modifie fortement l'orbite électronique des ions polarisables. S'il s'agit d'un ion très polarisable, il perd celles de ses propriétés qui sont le résultat de son excès de charge, comme par exemple son caractère hydrophile. Son adsorption sur une surface peut donc rendre celle-ci hydrophobe. Par opposition aux longues chaînes organiques, ces ions ne sont que temporairement inertes:

ils adaptent rapidement leur propre champ de forces à celui qui les environne.

Nous signalerons pour terminer que, d'une façon plus générale, DERJAGIN (⁹⁸⁻⁹⁹) a cherché à formuler une théorie électrique de l'adhésion. La présence de charges de signe contraire sur les surfaces fraîchement créées lors de l'arrachement d'une pellicule de son substrat suggère l'existence, dans l'adhésion, d'une double couche électrique moléculaire. Quand on sépare deux corps hétérogènes, tout le travail d'arrachement est dépensé contre les forces électrostatiques d'attraction entre les charges de signe contraire engendrées lors de l'arrachement des surfaces. Les calculs basés sur cette théorie se trouvent en accord avec l'expérience.

B. EXTENSION DE L'ENERGIE ATTRACTIVE DU SOLIDE -

Il est intéressant de savoir à quelle distance peut s'exercer l'énergie attractive d'une surface solide donnée.

1°- Détermination de la profondeur de la zone d'attraction :

LENNARD-JONES (²⁰⁰), prenant le problème à sa base, a calculé les attractions de différents types qui peuvent intervenir entre une surface cristalline et une particule qui s'en approche. On peut avoir :

- attraction chimique, si la particule est un ion : une force électrostatique directe s'établit entre la charge de l'ion qui s'approche et les ions de la surface du cristal;
- polarisation, si le champ électrique du cristal peut créer dans la particule, chargée ou non, un dipôle induit;
- attraction, par les forces de van der Waals.

Les calculs montrent que les attractions électrostatiques sont très puissantes quand la distance de la particule à la surface est petite; lorsque cette distance augmente, elles décroissent très rapidement. L'attraction par les forces de van der Waals s'étend beaucoup plus loin; elle n'est cependant jamais aussi puissante que l'attraction électrostatique. Enfin, les forces de polarisation ne sont jamais très importantes.

MARGENAU et POLLARD (²²⁰) ont développé une formule générale pour le calcul des forces entre les molécules neutres d'un gaz et des surfaces métalliques, dont ils avaient déjà déterminé le potentiel van der Waals superficiel (²⁴⁷). POLLARD (²⁴⁶) a également étudié l'influence d'une couche

double sur ces forces : cette couche double n'intervient pas sur la forme asymptotique de l'interaction.

HARKINS et JURA (¹⁶³) ont étudié expérimentalement la décroissance de l'énergie attractive d'un solide en fonction de la distance à sa surface : la décroissance est une fonction exponentielle de la distance, c'est-à-dire du nombre de couches moléculaires déposées sur le solide. Dans le cas d'une couche polymoléculaire d'eau sur l'anatase, à température ordinaire, on constate que l'énergie attractive entre le solide et le liquide croît lorsque s'amincit la pellicule d'eau (¹⁶¹).

Si nous considérons un liquide, la zone superficielle ne sera pas une couche monomoléculaire, laissant le liquide sous-jacent inaltéré, mais bien une région dans laquelle l'orientation des molécules s'étend à plusieurs longueurs moléculaires. La profondeur de cette zone, selon HENNICKER (¹⁶⁹) est de 10 à 100 Å pour les liquides à faible poids moléculaire et de plusieurs milliers d'Å pour les molécules à longues chaînes.

HARDY et NOTTAGE (¹⁴⁶) ont montré que dans les joints formés d'un liquide étalé entre deux surfaces métalliques, l'influence du métal s'exerce à travers plusieurs couches moléculaires du liquide.

2°- Adhésion due à un film liquide :

De nombreux travaux sont relatifs à cette question de l'adhésion due à un liquide (¹⁶⁸⁻¹⁸³⁻²⁵⁷) qui a été envisagée d'un point de vue théorique par STEFAN (²⁷²). En particulier, on a souvent étudié les étalons à bouts plans de JOHANSSON (⁷⁸⁻²³⁷⁻²³⁸). Si on sépare par une traction normale aux surfaces deux plans humectés d'un liquide et plaqués l'un contre l'autre, la rupture se produit non pas à l'interface solide-liquide, mais au sein même du liquide. Cette attraction des molécules du liquide par le solide, et leur fixation à sa surface, sont tout à fait comparables à une réaction chimique. Aussi a-t-on pu avancer, par exemple, que ce sont les affinités réciproques des atomes d'oxygène de l'eau et du verre qui déterminent le contact de ces corps (¹⁷⁶). De même du Hg pur ne mouille pas le verre, mais il suffit d'une trace de HgO à la surface du liquide pour réaliser le mouillage.

L'adhésion entre deux blocs d'acier polis dépend aussi de la nature du film qui les sépare (¹⁸²⁻¹⁸³). Dans le cas de surface de verre, l'adhésion est meilleure quand elles sont recouvertes d'un mince film de vapeur d'eau (²⁷³). L'adhésion disparaît au contraire si les surfaces

sont séchées, ou encore immergées dans l'eau. Il semble que l'adhésion entre les deux surfaces ne s'exerce que sur certains points proéminents, qui viennent réellement en contact; le film d'eau complèterait l'action adhésive, en venant combler les lacunes de l'interface.

3° - Charge de rupture des joints :

D'un point de vue plus proche de la pratique, Mac BAIN (214-215) a montré que la charge de rupture des films adhésifs pris isolément est plusieurs fois inférieure à celle des joints qu'ils forment. Cet auteur pense que les faces métalliques ont un effet d'orientation sur les molécules de l'adhésif lorsqu'elles sont encore en solution. Mais l'extension de l'énergie attractive du solide dans le film est certainement aussi responsable de cet accroissement de la charge de rupture.

D'ailleurs la nature, et dans une moindre mesure les conditions superficielles des parois métalliques influencent très fortement la charge de rupture du joint (213). Ainsi une substance qui donne entre deux surfaces de W une charge de rupture de 260 lbs/sq.in. et entre deux surfaces de Cu une charge de rupture de 795 lbs. atteint encore 600 lbs entre W et Cu, ce qui montre que le Cu transmet son influence à travers la couche adhésive (131). De même, HARDY et NOTTAGE (147) ont trouvé que des joints de paraffine ou d'acides gras d'épaisseur 4 μ entre deux métaux différents présentent une charge de rupture qui est la moyenne de celle obtenue entre deux surfaces de l'un ou l'autre de ces deux métaux, et non pas la plus petite des deux. BOWDEN (67) a constaté de son côté que l'acide myristique possède une charge de rupture de 6 kg/cm² en bloc et de 19 kg/cm² quand il sert de joint - CROW (88) a obtenu enfin avec des joints très minces une résistance représentant plusieurs fois la résistance propre de la soudure.

On comprend donc que l'épaisseur du film adhésif conditionne étroitement la valeur de l'adhésion. POLETIKA (245) a signalé que dans le cas des adhésifs pour bois, la solidité du joint est inversement proportionnelle à l'épaisseur du film de colle. BICKERMAN (60) a étudié systématiquement les joints de paraffine : les joints minces ont une résistance bien supérieure à celle des joints épais. Ces résultats sont en accord avec ceux de Mac BAIN et LEE (205-206-207) pour la paraffine et la gomme laque, et avec ceux de KONSTANTINOVA (189). On pourrait cependant penser que la résistance plus faible des joints épais provient de la présence de points faibles plus nombreux. BICKERMAN a calculé la probabilité de trouver un point faible

dans le joint en fonction de l'épaisseur : il en déduit que la différence entre joints minces et épais n'est pas imputable à une plus grande probabilité d'existence de points faibles dans les joints épais.

Si on a affaire à un adhésif dissous dans un solvant volatil, l'influence de l'épaisseur du film est nette (²¹³). Il semble cependant que les films formés d'un liquide ne contenant pas de substances volatiles donnent une force d'adhésion apparente indépendante de l'épaisseur (⁹²).

C. THEORIES GENERALES DU MECANISME DE L'ADHESION -

Les théories générales de l'adhésion sont rares. Et le plus souvent, elles se contentent d'énoncer en termes vagues des généralités sans intérêt. Dans d'autres cas, les auteurs ont compilé un certain nombre de renseignements d'ordre technique, sans pouvoir en dégager les lois essentielles.

DELMONTE (⁹³) a consacré un chapitre de sa technologie des adhésifs à cette question, et son travail est très complet. WEYL (³⁰³) BICKERMAN (⁶²) Mac BAIN (205-206-207-211) RINKER et KLINE (²⁵⁸⁻²⁵⁹⁻²⁶⁰) BROWNE et TRUAX (⁷³) ont publié sur ce sujet des études plus ou moins empiriques. Récemment GURNEY, grâce à une conception nouvelle de la tension superficielle en fonction de la position et du mouvement des molécules (¹⁴²) a proposé une théorie très intéressante des phénomènes interfaciaux et de l'adhésion (¹⁴³). Nous la résumerons brièvement.

a) GIBBS a montré qu'en tout point d'un système en équilibre, le potentiel chimique μ de chaque espèce de molécules a une valeur constante.

Dans le cas où μ n'a pas une valeur constante, les molécules migrent des parties du système où μ est élevé vers celles où il est bas. A une surface, le μ des molécules superficielles excède le μ des molécules de l'intérieur. Il y aura donc plus de molécules qui s'éloigneront de la surface que de molécules qui y parviendront; par conséquent, un espace donné sera occupé par un nombre toujours plus petit de molécules. Les molécules restant à la surface se trouveront à une distance les unes des autres excédant celle qui correspond à l'absence de tension. L'équilibre est réalisé quand cette force de tension atteint une valeur telle que le μ des molécules superficielles égale celui des molécules intérieures. Si le système comporte diverses espèces de molécules, leur proportion est différente en surface et à l'intérieur (adsorption de GIBBS) (¹³³).

b) Dans le cas d'une interface A/B, la force agissant dans le plan de

l'interface peut être séparée en deux composantes : la force entre les molécules de la phase A à l'interface avec B, et la force entre les molécules de la phase B à l'interface avec A (forces interfaciales partielles). La somme de ces deux forces représente la force totale à l'interface. Un tel raisonnement, appliqué aux interfaces solide-liquide, a été utilisé par GIBBS en 1876 (¹³⁴) et par KELVIN en 1886 (¹⁸⁷). Il a été récemment repris par BROWN (⁷¹) pour les interfaces liquide-liquide.

La force interfaciale partielle est la force nécessaire pour que le μ des molécules de chaque phase à l'interface soit égal au μ des molécules de l'intérieur.

c) A la surface d'un solide à une température inférieure à celle à laquelle il peut y avoir migration d'atomes, l'équilibre thermique entre la surface et l'intérieur n'est pas atteint. Une force uniforme agira donc sur les surfaces de tels solides : elle est due au fait que l'espacement correspondant à l'absence de tension entre les atomes superficiels diffère de celui qui existe entre les atomes intérieurs. L'équilibre est réalisé par des forces de cisaillement entre les atomes superficiels et les atomes intérieurs. L'explication détaillée de telles forces superficielles dépend du type de la liaison atomique. Elles ne sont pas en relation immédiate avec le travail de cohésion, de sorte qu'il est erroné de les appeler tensions superficielles; l'auteur les considère comme des forces tangentielles induites.

d) Si deux blocs de matière sont en contact, il apparaîtra entre eux des forces tangentielles locales, tendant à provoquer un glissement relatif : les surfaces sur lesquelles se sera produit ce glissement disparaissent. Les forces tangentielles proviennent ici des composantes tangentielles des forces cohésives entre les blocs. Considérons la figure 7. L'attraction exercée par une particule située en C_1 sur une particule en B_1 est équilibrée par la rigidité du système; il n'y a donc pas de tendance au raccourcissement de la distance B_1C_1 . L'attraction d'une particule en A_1 pour une particule en B_1 agit à travers l'espace et n'est pas équilibrée. Il y a par suite une force tangentielle résultante, agissant dans la région de O_1 : elle tend à provoquer le glissement relatif des blocs. Il existe une force semblable en O_2 . On appelle ces forces les forces cohésives tangentielles de LAPLACE : dès 1807 en effet, LAPLACE (¹⁹⁶)

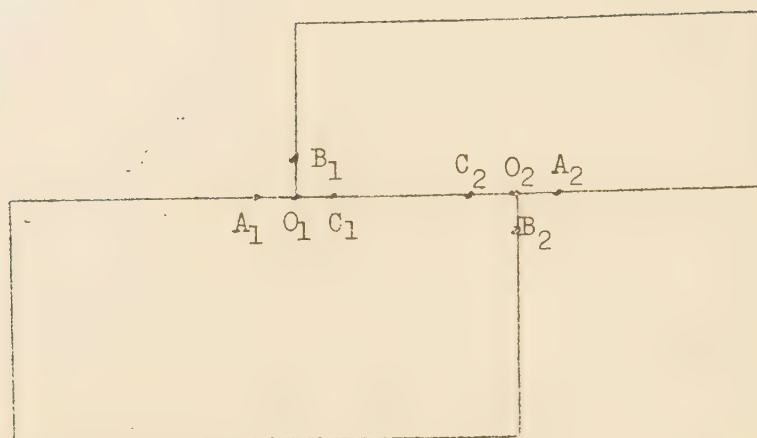


Figure - 7

a utilisé cette notion pour interpréter les forces régnant entre les parois d'un capillaire et le liquide qu'il contient. Ces forces sont désignées par le symbole Q .

Avec des idées plus modernes sur la structure de la matière, l'explication de la force Q repose sur le type de liaison atomique prédominant. Pour des liaisons covalentes Q provient de liaisons covalentes étirées ; pour des liaisons ioniques, Q a son origine dans les forces attractives entre ions s'exerçant à travers l'espace non occupé par d'autres ions.

Q est une force locale, agissant à la jonction entre la surface libre et la masse; elle ne produit pas de forces s'étendant sur la totalité de la surface libre.

e) Une force Q agira donc à la jonction des surfaces libres d'un liquide et d'un solide, dans le cas où le solide est partiellement recouvert du liquide. Considérons l'équilibre à un angle de contact. On écrit habituellement selon YOUNG :

$$\gamma_{LG} \cdot \cos \theta + \gamma_{LS} - \gamma_{SG} = 0 \quad (27)$$

La nature des forces impliquées est en général mal expliquée, γ_{SL} et γ_{SG} sont des forces fictives qui permettent d'aboutir à des rela-

tions d'énergie correctes.

Mais on doit, eu égard à ce qui précède, écrire ici :

$$\gamma_{Lg} \cdot \cos \theta + \gamma_{Ls} - Q = 0 \quad (28)$$

où γ_{Ls} est la force interfaciale partielle qui permet au système de diminuer l'inégalité des potentiels chimiques des molécules du liquide situées à l'interface et de celles de l'intérieur, et Q la force tangentielle de LAPLACE.

Si le solide est à une température telle qu'il se forme par migration atomique une couche superficielle à structure liquide, l'équation (27) s'applique, toutes les forces étant réellement des forces nécessaires pour assurer les diverses égalités des μ . Si au contraire, la température ne permet pas une migration atomique, il est inadmissible de confondre énergie libre superficielle et tension superficielle. En effet, l'énergie libre d'une surface est le travail maximum qui peut être obtenu si la surface est supprimée à température constante : il égale la moitié du travail de cohésion. A la surface des solides où il n'y a pas migration atomique, il existe des forces tangentielles induites qui ne sont pas égales à la moitié du travail de cohésion.

D. CONCLUSIONS -

La théorie de GURNEY, que nous venons de résumer, ne va certes pas jusqu'au fond du problème. Bien au contraire, on peut la considérer comme un trait d'union entre les travaux qui ont fait l'objet du chapitre 1 et des exposés d'ordre très général sur le mécanisme de l'adhésion. Nous n'insisterons pas sur ces exposés, qui, envisageant la réalité sous l'angle de la physique atomique et corpusculaire, nous éloigneraient trop de notre sujet.

Ce qu'il nous faut remarquer, c'est précisément cet abîme encore mal comblé qui sépare les données pratiques ou expérimentales relatives à l'adhésion des conceptions théoriques d'ensemble. Il est probable que, d'un côté comme de l'autre, les connaissances acquises sont encore insuffisantes. Aussi est-il prématuré de tenter l'analyse des processus complexes que constituent certaines opérations industrielles basées sur les phénomènes d'adhésion. Nous ne sommes pas en état de les interpréter correctement.

Ce qu'il faut au contraire, c'est étudier un cas d'adhésion aussi simple que possible : ainsi aura-t-on le maximum de chances d'obtenir des résultats d'ordre général.

°
° °

Chapitre 3

LE PROBLEME DES ANGLES DE RACCORDEMENT

Une fois précisées la signification exacte de l'équation de YOUNG-DUPRE et les limites de son application, il semble que tout le problème se réduise à une mesure correcte de l'angle de raccordement. Cette mesure présente un grand nombre de difficultés. Aussi de très nombreux travaux lui ont-ils été consacrés depuis plus de 50 ans.

A. HYSTERESIS DE L'ANGLE DE RACCORDEMENT -

1°- Définition de l'hystérésis :

Immergeons lentement un solide à surface plane dans un liquide, et mesurons l'angle de raccordement du système au cours de ce mouvement relatif des deux phases : soit θ_1 . Déplaçons maintenant le solide en sens inverse, de façon à ce que la surface émerge lentement du liquide, et mesurons l'angle de raccordement au cours de ce déplacement : soit θ_2 .

On constate très généralement que :

$$\theta_1 > \theta_2$$

Il est extrêmement rare d'obtenir $\theta_1 = \theta_2$. Le phénomène traduit par l'inégalité des deux angles a été appelé hystérésis de l'angle de raccordement. Il a été mentionné dès 1890 par RAYLEIGH ⁽²⁵⁰⁾ - POCKELS en 1914 ⁽²⁴²⁾ et SULMAN en 1919 ⁽²⁷⁷⁾ l'observèrent, et son étude détaillée fut entreprise pour la première fois par ABLETT ⁽¹⁾ en 1923. Il fut ensuite signalé dans divers travaux (4-65-114-129-239-242-252-253-270-283-292). Les premières recherches systématiques de grande envergure furent celles de BARTELL et de ses élèves (49-29-30).

2°- Les divers angles de raccordement :

Les angles de raccordement θ_1 et θ_2 sont appelés respectivement angles "avançant" et "reculant", d'après la dénomination des auteurs anglo-saxons "advancing and receding angles". On leur donne pour symboles θ_A et θ_R .

Lorsque le liquide est resté un certain temps immobile par rapport au solide, on constate dans la plupart des cas une variation des angles θ_A et θ_R . Quelquefois, ils tendent l'un et l'autre vers une valeur commune, dénommée angle d'équilibre : θ_E . Dans d'autres circonstances, chaque angle évolue vers une valeur particulière. On peut alors distinguer, avec MILLER (²²⁴) deux paires d'angles :

{	Angle avançant dynamique	θ_{DA}
	Angle avançant statique	θ_{SA}
{	Angle reculant dynamique	θ_{DR}
	Angle reculant statique	θ_{SR}

L'ensemble des travaux relatifs aux angles de raccordement de divers systèmes, dans des conditions variées, a finalement conduit von EICHBORN (¹¹⁵) à une classification plus compliquée encore :

Angles avançants et reculants
Angles statiques et dynamiques
Angles spontanés et angles contraints
Angles récents et angles anciens

Or, lorsqu'on envisage le processus d'adhésion solide-liquide dans l'esprit de l'équation de YOUNG-DUPRE, on est de prime abord conduit à supposer qu'un angle de raccordement unique et bien défini correspond à chaque système envisagé. Aussi les interprétations les plus anciennes de l'hystérésis de l'angle de raccordement cherchent-elles à expliquer l'existence des deux angles θ_A et θ_R par l'influence d'un facteur purement mécanique, agissant positivement ou négativement sur l'angle de raccordement unique caractéristique de la paire solide-liquide étudiée.

3°- Théorie frictionnelle de l'hystérésis de l'angle de raccordement :

Cette théorie tire son origine des expériences très précises de

ABLETT (¹). Grâce à la méthode du cylindre tournant, cet auteur a pu mesurer les valeurs des angles θ_A et θ_R du système paraffine-eau, en fonction de la vitesse relative du déplacement de la surface par rapport au liquide. Il a montré que, lorsque le cylindre est immobile, on mesure un angle θ_E qui est la moyenne arithmétique exacte des deux angles θ_A et θ_R déterminés sur le cylindre en rotation. Les valeurs de ces deux angles s'écartent symétriquement de la valeur moyenne θ_E au fur et à mesure que la vitesse de rotation croît : au-delà de 0,5 mm/sec. de déplacement relatif, on atteint deux valeurs d'équilibre qui restent constantes jusqu'à la vitesse de 4 mm/sec. ABLETT a donné pour le système paraffine-eau les valeurs expérimentales suivantes :

$$\theta_E = 104^{\circ}34' \pm 5'$$

$$\theta_A = 113^{\circ}9' \pm 5'$$

$$\theta_R = 96^{\circ}20' \pm 5'$$

En fonction de ces résultats d'une grande netteté et de leurs propres expériences avec la paire paraffine-eau, ADAM et JESSOP (⁴) émirent en 1925 la première explication de l'hystérésis de l'angle de raccordement. L'hystérésis est due à la simple friction du liquide sur le solide. Si la force de frottement à l'interface est F, on a, au moment où le liquide est sur le point d'avancer :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot \cos \theta_A + F$$

et au moment où il va reculer :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot \cos \theta_R - F$$

De plus, à l'équilibre :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot \cos \theta_E$$

d'où :

$$2 \cos \theta_E = \cos \theta_A + \cos \theta_R$$

et pour les valeurs de θ comprises entre 45° et 135° :

$$2 \theta_E = \theta_A + \theta_R$$

On a enfin :

$$2 F = \gamma_{LV} (\cos \theta_R - \cos \theta_A)$$

Par la suite, un certain nombre d'auteurs attribuèrent à un effet frictionnel l'hystérésis de l'angle de raccordement. Ainsi BOSANQUET et HARTLEY (⁶⁵), étudiant les dimensions de grosses gouttes d'eau déposées sur des surfaces d'azobenzène, constatent l'existence des formes A

et R. En frappant la plaque, ils les ramènent à une forme commune; la valeur de l'angle ainsi obtenu est la moyenne des valeurs A et R.

De même WARK (²⁹⁸) dans une étude de la flottation, confirme l'hypothèse frictionnelle et remarque l'effet des vibrations: les petites gouttes y sont insensibles. La tension superficielle est en effet inversement proportionnelle au rayon de courbure de la surface, et elle s'oppose à un étalement anormal de la goutte (²¹⁷).

THIESSEN et SCHOON (²⁸³) admettent également l'hypothèse d'une hystérésis frictionnelle, et utilisent dans leurs travaux la moyenne des angles Θ_A et Θ_R . Ils reconnaissent cependant qu'il est nécessaire de vérifier l'exactitude de ce calcul dans chaque cas.

Enfin, certains auteurs ont essayé d'évaluer mathématiquement l'angle de contact à l'équilibre (²³¹); d'autres ont estimé que l'on peut, moyennant certaines précautions, mesurer directement l'angle d'équilibre (³⁸⁻¹⁹¹). SCHOLBERG et WETZEL (²⁶³) ont donné par ailleurs une interprétation mathématique des conditions déterminant la présence ou l'absence d'hystérésis.

L'hypothèse frictionnelle semble parfaitement admissible dans les systèmes du type paraffine-eau, pour lesquels elle fut primitivement conçue. Sur de tels solides en effet, les phénomènes d'adsorption sont à peu près nuls. Les travaux s'étendirent ensuite à d'autres surfaces solides, où des films adsorbés importants sont toujours présents. L'interprétation frictionnelle fut alors délaissée et remplacée par des théories basées sur l'adsorption, que nous exposerons plus loin. Ces théories à leur tour se sont avérées incapables d'expliquer certains aspects particuliers de la réalité. Aussi voit-on actuellement quelques auteurs revenir à des hypothèses frictionnelles.

Ainsi DERJAGIN (⁹⁷) étudie l'hystérésis imputable au microrelief de la surface. Il distingue à l'origine l'angle de raccordement macroscopique Θ et l'angle de raccordement microscopique Θ_0 ; ce dernier résulte de l'influence du microrelief au point considéré. Ces deux angles sont reliés par la formule :

$$\cos \Theta = k. \cos \Theta_0$$

Cette équation n'est vraie que si le déplacement de la ligne de contact sur la surface rugueuse correspond à un processus thermodynamiquement réversible, c'est-à-dire si l'inclinaison moyenne du microrelief est infé-

rieure à θ_0 . Dans le cas contraire, le déplacement des microsections individuelles de la ligne de contact peut se produire par bonds, c'est-à-dire irréversiblement. Il faut alors remplacer l'égalité ci-dessus par deux inégalités :

$$\cos \theta_1 > k. \cos \theta_0$$

$$\cos \theta_2 < k. \cos \theta_0$$

où θ_1 est l'angle avançant et θ_2 l'angle reculant. Cette forme de l'hystérésis de l'angle de contact est appelée par l'auteur "hystérésis capillaire" pour la distinguer de l'"hystérésis moléculaire", qui affecte les valeurs de l'angle θ_0 , et qui peut se superposer à l'hystérésis capillaire.

Enfin GUASTALLA (¹³⁸) a pu, grâce à des mesures tensiométriques, tracer les cycles d'hystérésis de la tension d'adhésion. L'importance de l'hystérésis est fonction de la rugosité de la surface de paraffine étudiée, qui s'enfonce dans de l'eau. L'auteur explique ce fait par la rétention d'air dans les anfractuosités de la surface (¹³⁷). Les cycles d'hystérésis sont plus grands avec des surfaces rugueuses qu'avec des surfaces lisses, mais si on ajoute à l'eau un agent mouillant, la différence entre surfaces lisses et rugueuses disparaît.

4°- Théories de l'hystérésis basées sur l'adsorption :

a) Dans un grand nombre de cas, il est impossible d'appliquer la théorie d'ADAM et JESSOP. Il faut alors abandonner l'idée qu'un angle de raccordement unique correspond à une paire solide-liquide donnée. Dès 1933, BARTELL et WOOLEY (⁴⁹) ont montré que les angles θ_A et θ_R peuvent exister en tant qu'angles stables caractéristiques d'un système réel. Par la méthode de l'ascension capillaire, ils ont prouvé que θ_A dépend étroitement du traitement subi par la surface solide avant l'expérience. Un traitement standard permet d'obtenir une valeur de θ_A bien reproductible. θ_R au contraire est relativement indépendant du traitement imposé au solide : il est caractéristique d'une paire solide-liquide donnée. Les auteurs parviennent à la conclusion qu'il ne serait pas impossible d'obtenir $\theta_A = \theta_R$ sur un solide donné, et que θ_A est un critère de l'état de surface beaucoup plus sensible que θ_R .

BARTELL et BRISTOL (²⁹) déposent des gouttes d'eau sur des solides organophiles, recouverts ou non d'un film de liquide organique adsorbé, ainsi que des gouttes de liquides organiques sur des solides hydrophiles. Sur les surfaces hydrophiles, l'angle dynamique reculant θ_{DR} est en géné-

ral peu différent de l'angle statique avançant θ_{SA} , et lorsque le film adsorbé tend à être complet, on a grossièrement :

$$\theta_{DA} = \theta_{DR} = \theta_{SA}$$

Sur les surfaces organophiles au contraire, $\theta_{DA} \neq \theta_{SA}$. Là aussi la présence d'un film adsorbé diminue l'écart entre θ_{SA} et θ_{DR} .

BARTELL et CARDWELL (³⁰) ont effectué une série d'expériences sur des surfaces d'argent et d'or obtenues par vaporisation sous vide. Ils ont trouvé que l'angle θ_R atteint sa valeur maxima quand le liquide recule aussitôt après avoir avancé. S'il y a un temps d'arrêt, même court, l'angle présente ensuite une valeur inférieure. Ce phénomène s'observe lorsque le solide est placé dans l'air saturé de vapeur d'eau à 25°. Si l'air est sec, l'angle θ_R est toujours nul, alors que l'angle θ_A est le même que dans l'air humide. L'angle θ_R des bulles est le même que celui des gouttes, il est indépendant du temps; mais si la surface est immergée dans l'eau depuis très longtemps, il n'apparaît qu'au bout de quelques instants, sa valeur immédiate étant très faible et toujours inférieure à 4°.

Inversement, avec une bulle, l'angle θ_A dépend du temps pendant lequel la bulle est restée gonflée avant qu'on ne la dégonfle. Il est minimum quand la bulle se rétracte aussitôt après avoir été formée. Cette valeur minimum est inférieure à celle que l'on obtient avec des gouttes déposées sur une surface ayant été exposée quelques secondes seulement à l'air depuis sa préparation. Cette valeur minimum est reproductible.

Au contraire, les angles θ_A maximum obtenus avec les bulles (laissées plus d'une heure avant dégonflage) sont les mêmes que les angles θ_A maximum des gouttes sur des surfaces exposées plus de 15 heures à l'air humide.

Il existe ainsi un certain nombre de circonstances dans lesquelles on mesure une même valeur de l'angle de raccordement; ce sont :

- 1°- angle θ_A d'une goutte sur une surface non contaminée par l'air,
- 2°- angle θ_R d'une bulle sous une surface immergée dans l'eau,
- 3°- angle θ_R d'une goutte gonflée rapidement et dégonflée aussitôt sur une surface saturée d'air au maximum.
- 4°- angle θ_A d'une bulle reculant sous une surface immergée dans l'eau aussitôt après avoir avancé.

Il existe donc quatre cas où θ_A peut égaler θ_R . Ils correspondent

à une surface qui a été, soit très peu exposée à l'air, soit immergée dans l'eau aussitôt après sa préparation. L'angle $\theta_A = \theta_R$ résulte par conséquent d'une surface non contaminée par l'air.

Au contraire, la présence d'un film adsorbé fait apparaître une différence entre θ_A et θ_R . "L'hystérésis est donc strictement liée à une altération de la surface. Des surfaces dans le même état donnent des angles θ_A et θ_R égaux".

Cette étude des angles de contact en fonction de l'état d'adsorption superficiel a été reprise par CASSIE (⁸³).

b) YARNOLD, à son tour, a exposé une théorie de l'angle de raccordement où l'explication de l'hystérésis se fonde sur la présence des films adsorbés (³¹⁰). Il compare la conception de NEWMANN et SEARLE (²³⁰), qui exprime qualitativement l'existence de l'angle de contact en le reliant aux forces de cohésion, et la conception de YOUNG, qui l'exprime quantitativement en le reliant aux tensions superficielle et interfaciale. En réalité, l'équilibre existant sur la ligne de contact entre un solide et un liquide implique une balance des forces dirigées vers les centres moléculaires individuels. Comme nous manquons de renseignements sur ces forces, nous devons nous contenter d'une explication plus limitée du phénomène selon YOUNG. Notons ici que dans le même ordre d'idées, PEASE (²³⁶) a recherché la signification des trois angles θ_A , θ_R et θ_E en considérant la surface du solide comme une mosaïque de centres polaires et non polaires.

YARNOLD s'appuie par conséquent sur la théorie de DOSS et RAO (¹¹⁰). Considérons un solide partiellement recouvert d'une couche de liquide adsorbé, condensé à partir de sa vapeur. Soit σ la fraction de surface recouverte par cette couche. Si l'on suppose que le film n'est pas modifié par l'avance du liquide, on trouve ;

$$\cos \theta = 2\sigma - 1$$

Il en résulte que l'angle nul apparaît quand le film adsorbé recouvre complètement le solide. L'auteur remarque alors que, si une partie seulement du solide est recouverte d'un film adsorbé, le reste de la surface retient un film d'air et de diverses impuretés; aussi la surface totale doit-elle être considérée comme un ensemble de petites zones. L'étalement du liquide diffère selon ces zones. La ligne de contact est irrégulière et l'angle de raccordement variable d'un point à un autre. On mesure donc

une valeur moyenne. Nous sommes ici très près de la conception de DERJAGIN, exposée ci-dessus : pour l'auteur soviétique en effet, l'angle macroscopique constitue de même une moyenne des divers angles microscopiques, dont la valeur est déterminée par le microrelief en chaque point de la ligne de contact.

YARNOLD calcule les angles θ_A et θ_R selon l'équation de YOUNG, en fonction des diverses aires d'adsorption de la surface. Il montre que, si le solide est complètement recouvert d'un film condensé, l'angle θ est nul; si au contraire la surface est vierge de tout film, on a :

$$\cos \theta_A = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (\text{équation de YOUNG})$$

Cette expression, donnée pour définir le soit-disant angle d'équilibre, correspond donc au contraire à la limite supérieure de θ_A , sur une surface dénuée totalement de film adsorbé.

Cette conception permet en conclusion une interprétation facile de l'hystérésis de l'angle de contact. En effet, l'avance ou le recul du liquide sur le solide modifie les diverses zones d'adsorption, et par suite la valeur moyenne de θ .

Sur le plan expérimental, YARNOLD a repris les travaux de ABLETT sur le système paraffine-eau, travaux qui demeureraient depuis 15 ans la base solide de la théorie frictionnelle de l'hystérésis. Il a montré que la vitesse de déplacement du liquide sur le solide n'influe pas sur θ_A , alors que θ_R lui est proportionnel (³¹¹). Ce résultat est en opposition formelle avec ceux de ABLETT. Mais de plus, YARNOLD indique que le facteur important, et qui a été négligé par son prédécesseur, est le temps d'immersion de la paraffine dans l'eau. Alors que θ_A diminue très lentement au cours d'une immersion prolongée (pour une vitesse de déplacement donnée), θ_R décroît nettement en fonction de la durée d'immersion. Cette variation semble d'ailleurs tendre asymptotiquement vers une limite. Si l'on trace la courbe de la variation de θ_A et θ_R en fonction du temps d'immersion, et que l'on extrapole la valeur correspondant au temps zéro, on trouve pour θ_R une valeur très peu inférieure à celle de θ_A . Le terme d'angle d'équilibre de ABLETT est donc dénué de sens, et équivaut à θ_A .

En conclusion, l'auteur suppose que l'avance du liquide est accompagnée de l'élimination du film d'air adsorbé, et d'une augmentation de la surface de contact solide-liquide; le retrait provoque le phénomè-

ne inverse.

Ce travail porte donc un coup très rude à la théorie frictionnelle, qui semblait conserver encore son intérêt dans le cas des systèmes du type paraffine-eau. Cependant, en considérant ici divers travaux récents, et notamment ceux de GUASTALLA et de DERJAGIN on est conduit à une opinion nuancée : si la présence de films adsorbés à la surface du solide, et leur modification par le liquide constitue le facteur principal de l'hystérésis, la rugosité de la surface a, dans certains cas au moins, une action qui n'est pas négligeable.

c) Signalons pour terminer, une interprétation quelque peu différente des précédentes. Mac DOUGALL et OCKRENT ⁽²¹⁶⁾ ont entrepris une étude théorique et pratique des systèmes du type paraffine-eau. Ils utilisent la méthode déjà pratiquée par LANGMUIR ⁽¹⁹²⁻¹⁹³⁻¹⁹⁴⁾, qui consiste à incliner progressivement une plaque portant une goutte. Ils constatent ainsi que, tandis que l'inclinaison augmente, θ_A reste constant et θ_R décroît. Dans certains cas cependant, θ_A augmente jusqu'à une valeur maxima et reproductible. Les auteurs pensent que l'hystérésis n'est imputable, ni à des forces frictionnelles, ni à une adsorption du liquide dans les pores du solide. Ils l'expliquent de la façon suivante :

L'adhésion impliquant la présence d'une monocouche adsorbée et orientée de molécules du liquide sur le solide, un certain travail w est dépensé pour la formation de cette couche. On a donc à l'équilibre :

$$\text{pour } \theta_A : \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos \theta_A - \gamma_S - w = 0$$

$$\text{pour } \theta_R : \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos \theta_R - \gamma_S + w = 0$$

$$\text{d'où : } -w = \frac{\gamma_L}{2} (\cos \theta_R - \cos \theta_A)$$

Nous remarquerons que cette dernière équation est absolument symétrique de celle d'ADAM et JESSOP pour la force frictionnelle :

$$F = \frac{\gamma_L}{2} (\cos \theta_R - \cos \theta_A)$$

Il s'agirait donc ici d'une hystérésis due à une adsorption physique ⁽²⁸⁷⁾. La variation de θ_A , observée dans certains cas, s'expliquerait par un étalement anormal de la goutte au moment de sa déposition, qui se rétablit grâce à l'appoint de la gravité quand on incline le solide.

5°- Hystérésis due à l'orientation moléculaire :

Il est établi depuis longtemps que les propriétés superficielles d'un solide peuvent se modifier au contact d'un liquide. DEVAUX (¹⁰⁶) a montré en 1923 que l'affinité de certaines surfaces dépend de leur mode de formation. En laissant une substance fondue se solidifier à la surface de l'eau, on peut remarquer que la face du côté de l'eau est mouillable par ce liquide, tandis que la face du côté de l'air ne l'est pas. Ainsi la polarité d'une surface dépend-elle des conditions de sa cristallisation (¹⁰³⁻¹⁰⁴⁻¹⁰⁵). De même POCKELS (²⁴²⁻²⁴³) a indiqué que les affinités superficielles, soit pour l'eau, soit pour l'air, évoluent au cours du temps.

LANGMUIR (¹⁹⁴) constate que des gouttes d'eau déposées sur des monofilms d'acides gras ou de leurs sels, montrent des angles initiaux égaux, la surface étant horizontale. Si on incline la plaque, on voit apparaître θ_A et θ_R . L'hystérésis serait due, dans ce cas particulier, au retournement des molécules dont le groupement polaire est attiré par l'eau : ainsi θ_A correspond à une surface non polaire et θ_R à une surface polaire.

Ce retournement des molécules n'est jamais complet; il dépend du solide sous-jacent. Des monocouches d'acide oléique sont plus hydrophiles sur le verre que sur la galène (¹⁹⁵). En effet, leurs groupements COOH sont tournés vers le solide. Une goutte d'eau provoque le retournement d'une partie des molécules, cette fraction étant plus grande pour le verre que pour la galène parce que le champ de forces plus important de la galène immobilise plus de molécules d'acide oléique.

Notons cependant que ADAM (^{2. page 185}) conteste l'hypothèse de DEVAUX. Il s'agirait plutôt à son avis d'une adsorption de molécules d'eau dans la surface au moment de sa formation.

6°- Etat actuel de la question :

Des données apparemment inconciliables qui précèdent, se dégage une conclusion : l'explication générale du phénomène d'hystérésis doit être très nuancée.

L'hystérésis est déterminée d'abord par la formation et la modification des couches adsorbées à la surface du solide, et dans de nombreux cas cette cause seule suffit à rendre compte de l'intégralité du phénomène. Mais souvent aussi, l'action du microrelief n'est pas négligeable, et se superpose à celles des films superficiels. Enfin, pour les solides formés

de molécules à longues chaînes, des changements d'orientation moléculaire peuvent en outre influencer l'hystérésis.

Le facteur adsorption reste néanmoins prépondérant.

Aussi est-ce sur lui que repose la mise au point récente de GREGG (¹³⁵). Elle peut se résumer ainsi :

L'angle de contact est influencé par la présence d'un film adsorbé sur la partie non immergée du solide. Ce fait est implicite dans les travaux de HARKINS et DAHLSTROM (¹⁵⁷) et il a été discuté quantitativement par BANGHAM et RAZOUK (²²) qui arrivent à l'expression :

$$F_L - F_V = \gamma_L \cdot \cos \theta \quad (29)$$

où F_L et F_V représentent les diminutions de l'énergie libre quand 1 cm² de solide à surface vierge est immergé dans le liquide ou dans sa vapeur.

Pour un film mobile, BANGHAM (¹⁷) a montré que l'on peut écrire $F_V = \pi$, pression superficielle du film. L'équation (29) peut alors devenir :

$$F_L - \pi = \gamma_L \cdot \cos \theta \quad (30)$$

Cette forme de l'équation de BANGHAM-RAZOUK offre le mérite d'exprimer la relation entre l'angle de contact et le film adsorbé en termes d'une simple propriété de ce film, sa pression superficielle. Celle-ci peut être calculée d'après l'équation d'adsorption de GIBBS :

$$\pi = R T \int_0^p \Gamma \, d \ln p$$

Γ = moles adsorbées par unité de surface du solide,

p = pression de la vapeur

En particulier, l'équation (30) suggère un rapprochement entre l'hystérésis de l'angle de raccordement et l'hystérésis de l'adsorption (18). Dans ce dernier phénomène la pression p est plus grande pour "l'adsorption croissante" que pour "l'adsorption décroissante" pour un nombre de moles adsorbées Γ ; il en est de même pour π . Cette hystérésis n'est d'ailleurs pas limitée aux seuls adsorbants poreux (¹⁷¹⁻²¹⁻¹¹³⁻²⁸⁶⁻¹⁷⁷⁻⁹¹). Dans les mesures d'hystérésis de θ , θ_A correspond à un film adsorbé à partir de la vapeur (π_A), c'est à dire à l'adsorption croissante. Mais θ_R est un angle mesuré sur une surface fraîchement recouverte par le liquide, donc d'adsorption décroissante (π_R). S'il y a hystérésis d'adsorption, on a : $\pi_A > \pi_R$ et $\theta_A > \theta_R$. Pour obtenir $\theta_A = \theta_R$, il faut $\pi_A = \pi_R$, ce qui exige :

- a) que l'hystérésis d'adsorption soit éliminée,
- b) que la pression p sur le film soit la même, pendant les deux mesures.

La condition b) est difficile à satisfaire, à moins que p ne soit choisi comme p_0 , pression de vapeur saturante. La condition a) demande un long délai pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint, et l'absence d'impuretés. Ces points sont seulement implicites dans les travaux de HARKINS et FOWKES (¹²³) qui ont réussi à éliminer l'hystérésis dans un grand nombre de cas.

GREGG s'élève enfin contre l'opinion de HARKINS (¹⁵⁴.page 61) que "l'obtention d'angles A et R par divers auteurs est due à une mauvaise préparation de la surface et à des mesures imparfaites". En effet, l'hystérésis d'adsorption est souvent aggravée par la présence d'air (⁷⁴⁻²⁰⁸), le plus souvent inévitable dans les mesures d'angle de raccordement. D'autre part l'hystérésis d'adsorption persiste souvent, malgré les plus grands soins pour éloigner les impuretés (¹⁹⁰); c'est notamment le cas avec les films de vapeur d'eau (².page 56). Enfin, des changements de phase peuvent se produire dans les films superficiels (¹⁹⁻²⁰⁻¹³⁶⁻¹⁶²⁻¹⁶⁴⁻¹⁶⁵); ces changements sont parfois très lents. Ils peuvent même dans certains cas être la cause de l'hystérésis (¹³⁶).

En conclusion, il n'est pas douteux que l'hystérésis, tant de l'angle de contact que de l'adsorption, puisse être complètement éliminée en principe. Ceci suppose l'absence totale d'impuretés et un délai suffisamment long avant les mesures d'angles. Mais la plupart du temps ce délai est trop long. Par conséquent, il restera, dans la pratique, de nombreux cas où l'hystérésis est inévitable.

B. INFLUENCE DES COUCHES ADSORBÉES SUR L'ANGLE DE RACCORDEMENT -

L'adsorption vient de nous apparaître comme le facteur fondamental de l'hystérésis de l'angle de raccordement. Nous envisagerons maintenant l'influence qu'elle peut exercer sur la valeur même de l'angle de contact.

1°- Relation entre le degré d'adsorption et la valeur de l'angle de raccordement :

BARTELL et BRISTOL (²⁹) ont entrepris une étude détaillée de

cette question, grâce à leur appareil où une goutte peut être gonflée ou dégonflée dans une atmosphère déterminée.

I. Surfaces hydrophiles :

Des plans de verre et de quartz extraits au benzène et séchés à 425° sont placés dans l'appareil de mesure renfermant une atmosphère de tension de vapeur d'eau connue. Après un séjour d'une heure, on dépose sur eux des gouttes de $C_2H_2Br_4$ et on détermine les divers angles de contact. Les résultats sont donnés dans le Tableau I.

TABLEAU I

Tension de vapeur d'eau de la phase gazeuse en mm.de Hg.	Angles sur le Pyrex			Angles sur le quartz		
	θ_{DA}	θ_{DR}	θ_{SA}	θ_{DA}	θ_{DR}	θ_{SA}
0.	10	0	0	10	6	9
7,6	17	0	0			
9,5	17	0	0	19	10	15
12,1	19	0	0	23	10	18
14,7	21	0	5	28	13	21
17,1	28	0	11	30	14	24,5
19,3	36	0	14,5			
20,5	36,5	18	18	31	18	26
21,5	36	18	19			
22,5	36	25	26,5			
23,0	38	25	26	37,5	29	31
23,4	36,5	28	29	38	34	36
23,8(saturation)	38	32	36	38	34	37
Immersion dans l'eau	38	35	36	38	34	37

On remarque :

- que la différence entre les trois angles s'atténue fortement au fur et à mesure que la surface se sature d'eau,
- que la surface présente d'autant moins d'énergie d'adhésion qu'elle est plus saturée.

La comparaison de divers solides hydrophiles, placés dans une at-

mosphère saturée d'eau à 25°, donne les résultats suivants (tableau II).

TABLEAU II

Solide	Gouttes de	
	$C_2H_2Br_4$	α -bromonaphtalène
Pyrex	36	35
Quartz	37	36
Gypse	37,5	37
Mica	39	35,5
Fluorine	37,5	37
Célestine	38	35,3

Ceci prouve que le film d'eau adsorbée fait disparaître les différences entre les énergies superficielles de ces divers solides. Ceux-ci en effet donnent des angles de raccordement caractéristiques lorsqu'ils sont secs.

II. Surfaces organophiles :

On les prépare par sublimation de divers composés dans le vide. Elles sont ensuite placées dans l'appareil de mesure avec un peu d'un liquide organique et l'ensemble est chauffé à 50-80°. On laisse refroidir lentement de façon à obtenir un film complet sur le solide. On dépose enfin des gouttes d'eau et on mesure les angles de contact. Les résultats sont donnés au tableau III.

On peut faire à propos de ces résultats les remarques suivantes:

a) Les films adsorbés masquent les propriétés de la surface qu'ils recouvrent, et les angles de raccordement deviennent alors caractéristiques du film sous-jacent à la goutte.

b) Sur les solides recouverts d'un film de $C_2H_2Br_4$ θ_{SA} est le plus souvent compris entre 75 et 78°, sauf sur certaines surfaces qui précisément, en l'absence de film, donnent avec l'eau un θ_{SA} inférieur à 50° et un θ_{DR} nul. Ce fait indique dans ce cas que le film adsorbé est éliminé du solide par l'eau qui s'avance sur lui. Ainsi, suivant la nature du so-

TABLEAU III

S o l i d e	Surface pure		Films de					
			$C_2H_2Br_4$		α -bromo naphta- lène		Décaline	
	θ_{SA}	θ_{DR}	θ_{SA}	θ_{DR}	θ_{SA}	θ_{DR}	θ_{SA}	θ_{DR}
Sb_2S_3 non oxydé	80	0	75	40	80	32	90	27
Sb_2S_3 chauffé 1 h. à 180°	79	0						
Sb_2S_3 chauffé 3 h. à 200°	75	0						
Sb_2S_3 chauffé 2 h. à 220°	64	0						
Sb_2S_3 chauffé 10 min. dans NO_2 +air, à 180° et 2 h. dans l'air à 180°	39	0	61	0				
PbS	88	0	77	75	79	55	94	84
HgS	113	47	75	67	78	54	92	56
ZnS	46	0	54	0				
Sb	55	0						

lide, et l'attraction qu'il exerce sur le film superficiel, θ_{SA} correspond, soit au recouvrement véritable du solide, soit au recouvrement du film.

BARTELL nous a donc montré que les couches adsorbées à la surface d'un solide conditionnent la valeur de l'angle de raccordement d'un liquide déposé sur lui, et ceci d'une façon tout à fait imprévisible, puisqu'elle dépend à la fois de l'épaisseur du film, et de l'attraction que le solide exerce sur lui. Les travaux que nous venons de résumer reposent sur la mesure de l'angle de raccordement de gouttes. Mais BARTELL, dont les recherches en ce domaine ont été très poussées, a utilisé aussi une autre méthode d'investigation. Il a en effet mis au point un dispositif de mesure de la tension d'adhésion, appelé "cellule de BARTELL". Dans cet appareil, les solides pulvérulents hydrophiles sont immergés dans l'eau, que l'on chasse par un liquide organique (37). On constate expérimentalement que le film d'eau a des propriétés différentes de celles d'un liquide. Si on force rapidement le liquide organique à travers la poudre

mouillée d'eau, avec une pression nettement supérieure à la pression d'équilibre, et qu'on laisse ensuite le système d'équilibrer, on obtient en peu de temps une pression correspondant à un angle interfacial nul. La différence des tensions d'adhésion du solide vis à vis de l'eau et du liquide organique est égale alors à la tension interfaciale eau-liquide organique. Ceci indique la présence d'un film d'eau complet, ayant les propriétés d'une surface d'eau plane. Au contraire, si on élève lentement la pression, de façon à déplacer progressivement l'eau par le liquide organique, en ne dépassant que très peu la pression d'équilibre, on atteint finalement un équilibre pour une pression plus basse que celle correspondant à la tension interfaciale. Ceci indique l'apparition d'un angle de contact fini et l'existence d'un film d'eau incomplet.

Ces remarques montrent les difficultés de mesure de la tension d'adhésion qui proviennent du comportement de la couche adsorbée à la surface du solide. BARTELL reconnaît, à la suite de ces résultats, que certaines de ses expériences antérieures (³⁸⁻⁴⁸) doivent être considérées comme douteuses.

Signalons pour terminer divers travaux relatifs à cette même question (²²⁻¹¹⁰⁻³¹⁰) et notamment ceux de BLODGETT (⁶³⁻⁶⁴), montrant que le verre recouvert d'une couche trimoléculaire d'acide stéarique montre le même degré de mouillage que la paraffine. De même DEVAUX (¹⁰²) a trouvé que l'aptitude au mouillage diminue considérablement même avec des couches monomoléculaires. Enfin, une immersion prolongée des solides dans l'eau abaisse l'angle de contact vis à vis de ce liquide, même dans le cas de la paraffine (⁴⁻²⁴³).

2°- Reproductibilité des angles de contact :

L'angle de contact d'une goutte d'eau sur la paraffine, ou d'autres solides mous hydrophobes, semble, à travers les données de la littérature, reproductible sur divers exemplaires du même solide. Au contraire, les angles formés par l'eau sur des solides relativement durs ne sont pas exactement reproductibles. Apparemment, les différentes surfaces d'un solide dur n'ont pas des propriétés identiques, quels que soient les soins pris par l'expérimentateur.

Les tensions superficielles des solides mous, et les énergies libres superficielles correspondantes, sont basses : les phénomènes d'adsorption doivent donc ici être faibles. Par contre, les solides durs ont

une tension superficielle élevée, l'adsorption y est rapide, et la surface propre du solide se trouve rapidement contaminée et altérée dans ses propriétés. L'impossibilité où se sont trouvés de nombreux chercheurs d'obtenir des angles reproductibles sur la surface des solides durs est donc imputable à la contamination de ces surfaces bien plus qu'à l'imperfection des mesures.

BARTELL et CARDWELL (30-31-32) ont systématiquement étudié ce problème. Il s'agissait de connaître l'intégralité de l'histoire des surfaces utilisées. Dans ce but les auteurs les ont préparées par vaporisation sous vide de métaux inertes. Il faut noter d'ailleurs ici que les échantillons obtenus par cette méthode ont probablement une très grande surface spécifique, étant formés de grains séparés, comme l'a montré une étude au microscope électronique. (241).

Dès le début des essais, la grandeur de l'angle avançant θ_A s'est montrée en étroite relation avec la durée de séjour du solide dans l'air. La modification superficielle du métal dans l'air est si rapide qu'on ne peut reproduire les angles des surfaces ayant séjourné moins de 5 minutes à l'air. Au-delà, les angles sont reproductibles à 1° près (30). De plus, au bout d'un certain temps, on aboutit à des valeurs limites pour θ_A et θ_R . Les résultats sont résumés dans le tableau IV.

TABLERAU IV

Durée de séjour du solide dans l'air saturé de vapeur d'eau à 25°	Gouttes d'eau			
	Ag/air/eau		Au/air/eau	
	θ_A	θ_R	θ_A	θ_R
Quelques secondes	40 - 46	0	37 - 43	0
5 minutes	67	0	53	0
1 heure	76	9,5	65	8
2 heures	81,5	14	75	13,5
3 heures	84	17		
4 heures			79	22
6 heures	88	24,5		
7 heures			88	28,5
8 heures	92	32		
9 heures			92,5	33
10 heures	94	35		
12 heures	95	37	92,5	35
18 heures	95	37	92,5	35

L'angle θ_A maximum de 95° pour Ag et $92^\circ 5'$ pour Au est parfaitement reproductible, il est donné à la fois par les gouttes et par les bulles. Les valeurs inférieures de θ_A semblent résulter de divers degrés d'adsorption de l'air par le solide. Quand cette adsorption est maximum il peut se former une couche complète et condensée; cette couche ne masque cependant pas complètement les propriétés du métal sous-jacent, puisqu'on trouve une petite différence entre Ag et Au. D'autres auteurs avaient également déjà remarqué l'augmentation de l'angle de contact par adsorption d'air (³⁴⁻⁴¹⁻²⁴²) et STROHHACKER (²⁷⁴) a montré que l'air est adsorbé par Au et peut former une couche monomoléculaire. On pourrait se demander si le film adsorbé n'est pas constitué plutôt de molécules d'eau. Mais BARTELL et CARDWELL notent qu'ils ont obtenu les mêmes valeurs de θ_A dans l'air sec; dans ce cas cependant θ_R est nul.

3°- Théorie de la couche de liquide organique condensée sur les solides -

BARTELL et CARDWELL (³¹) l'ont proposée pour expliquer certaines particularités des angles de contact interfaciaux entre l'eau et les liquides organiques sur des surfaces d'Ag ou Au. Elle peut cependant présenter un intérêt plus général, comme nous le montrerons dans la troisième partie.

Les expériences montrent que chaque système ne présente que deux angles stables : l'angle θ_R qui est obtenu immédiatement après que les liquides mutuellement saturés l'un de l'autre soient entrés en contact avec la surface, l'angle θ_A , atteint après un temps de contact minimum variable avec chaque liquide. Ceci indique qu'une altération de la surface à l'interface solide-liquide a lieu avant que l'angle interfacial θ_A puisse être obtenu. Lorsqu'on obtient immédiatement l'angle stable θ_R , l'interface se déplace sur une surface occupée préalablement par l'eau. Il semble donc probable que le liquide organique forme sur le métal une couche très condensée et solidement fixée, dont la formation demande un certain temps, tandis que l'eau n'engendre pas une telle couche. On notera d'ailleurs que la plupart des liquides organiques donnent un angle de raccordement nul lorsqu'ils sont placés sur Ag ou Au dans l'air, ce qui prouve que leur énergie de cohésion est inférieure à l'énergie attractive du substrat.

La couche condensée n'est éliminée que lentement par l'eau. Quand on dépose une goutte d'eau sur un solide immergé dans un liquide or-

ganique, il faut une à plusieurs heures pour obtenir l'angle θ_A stable. Ce délai représente le temps nécessaire à la formation de la couche condensée et à son élimination partielle par l'eau. Si le solide est immergé dans l'eau et que l'on place sur lui une goutte de liquide organique, le phénomène est beaucoup plus rapide, car l'eau ayant une énergie de cohésion élevée ne doit pas engendrer de couche condensée.

Nous rapprocherons cette théorie des travaux de BICKERMAN ⁽⁶¹⁾ sur la couche immobile à l'interface solide-liquide. Cette couche serait maintenue en place par les aspérités de la surface. EVERSOLE et LAHR ⁽¹²⁰⁾ ont estimé l'épaisseur de la couche multimoléculaire rigide à l'interface solide-liquide à plusieurs dizaines d'Angströms.

Ainsi dans certains cas la formation d'une couche condensée se superposant à celle des films adsorbés, viendra augmenter encore la complexité des phénomènes interfaciaux que nous étudierons : nous discuterons cet important problème à la lumière de nos propres résultats dans les conclusions finales.

C. INFLUENCE DE DIVERS FACTEURS SUR L'ANGLE DE RACCORDEMENT -

1°- Action de la pesanteur :

Le problème de l'erreur occasionnée par les forces de pesanteur a été traité par MACK ⁽²¹⁷⁾. Cet auteur dépose sur la surface étudiée des gouttes de volume connu. Si la pesanteur déforme une goutte, celle-ci ne sera plus une calotte sphérique parfaite, et on mesurera un angle de contact θ' inférieur à l'angle réel θ . Grâce aux tables de BASHFORTH et ADAMS ⁽⁵¹⁾ on peut trouver le volume théorique correspondant à une goutte non déformée montrant un angle de raccordement θ' . La différence des deux volumes, réel et calculé, permet de déterminer la correction à apporter à la valeur expérimentale de l'angle.

Par exemple, pour une goutte d'eau dont le cercle de base a un rayon de 0,1 cm, la correction est de + 1°10' si $\theta = 90^\circ$ et + 0°29' si $\theta = 60^\circ$. L'erreur due à la pesanteur est donc négligeable pour les petits angles. Dans le cas où θ dépasse 90° , le calcul devient plus compliqué ⁽²¹⁸⁾.

On peut éviter plus complètement encore cette erreur en utilisant de très petites gouttes. MACK a indiqué les valeurs de l'angle de raccordement (corrigées selon la méthode exposée ci-dessus) en fonction

des dimensions de la goutte. On tend rapidement vers une valeur constante, qui correspond à θ_A . C'est ce qu'avaient déjà noté BARTELL et HATCH (³⁶) (voir tableau V).

TABLEAU V

Gouttes d'eau sur apple wax.

Rayon en cm.	Volume en cm. ³	θ corrigé
0,1562	0,00365	58°
0,1212	0,00142	50°
0,0773	0,00039	53°
0,0687	0,00038	66°
0,0663	0,00041	74°
0,0601	0,00046	90°.20'
0,0560	0,00035	88°.30'
0,0418	0,00015	89°.30'
0,0390	0,00012	88°.50'

Divers auteurs ont par ailleurs indiqué que les petites gouttes, de diamètre inférieur à 1 mm., ne sont pas déformées par la pesanteur (²⁸³⁻²⁶⁻²⁴⁰), et que l'angle de raccordement mesuré sur elles est toujours θ_A (²⁸³⁻¹⁸⁸).

Un aspect particulier de la question est représenté par l'équilibre d'une goutte sur une surface inclinée. Il a été étudié en détail par MAC DOUGALL et OCKRENT (²¹⁶). Ces auteurs établissent la relation :

$$\cos \theta_R - \cos \theta_A = K.A. \sin \alpha$$

où K est une constante reliée à la tension superficielle du liquide, A l'aire d'une coupe de la goutte par un plan contenant une ligne de plus grande pente et le centre de gravité de la goutte, et perpendiculaire à la surface solide, α étant l'inclinaison de cette surface.

Cette formule est vérifiée par l'expérience. Les travaux ont montré que l'angle de raccordement des grosses gouttes varie avec l'inclinaison de la plaque jusqu'au moment où la goutte commence à glisser. Sur les solides non polaires tels que la paraffine, θ_A reste constant, tandis que θ_R tend vers un minimum. Par contre, sur les solides polaires,

tels que l'acide stéarique, θ_A et θ_R varient en sens inverse. Les angles limites sont reproductibles, et, d'après les auteurs, caractéristiques ; ils correspondent aux valeurs vraies de θ_A et θ_R , obtenues grâce à l'ap-point d'énergie fourni par la gravité, qui permet à la goutte d'atteindre sa forme normale d'équilibre.

Signalons enfin pour mémoire la détermination de l'inclinaison minimum de la surface pour laquelle la goutte commence à glisser. BICKER-MAN (⁵⁹) a publié une formule reliant linéairement cette inclinaison α au poids P de la goutte :

$$P. + g \alpha = K$$

formule qui ne s'applique d'ailleurs pas aux très petites gouttes.

FRENKEL (¹²⁵⁻¹²⁶) a énoncé la théorie complète de ce processus, étudiant la forme que prend la goutte au fur et à mesure qu'augmente l'in-clinaison et lorsqu'elle commence à rouler. Il a donné les formules re-liant l'angle critique de roulement à la masse de la goutte. Il a calculé aussi la masse minima au-dessous de laquelle la goutte ne peut plus rou-ler. Ces formules ont été confirmées par l'expérience (14).

2°- Influence du temps :

Le facteur temps n'a jamais fait l'objet d'une investigation systématique. On peut cependant relever quelques remarques occasionnel-les à son sujet.

KNEEN et BENTON (¹⁸⁸) déposent des gouttes d'eau sur des surfa-ces de stérols. Si la surface a été formée au contact du verre, θ est constant et l'étalement est terminé en trois minutes. Au contraire, lorsque la surface a été engendrée en coupant un bloc, la goutte s'étale très lentement : cette différence est probablement due à la présence de groupements polaires en surface. YARNOLD (³⁰⁷⁻³⁰⁸), reprenant les expé-riences de ABLETT sur le système paraffine-eau, a montré qu'une augmen-tation du temps de contact des deux phases, sans influence sur la valeur de θ_A , abaisse au contraire nettement celle de θ_R . Cette décroissance sem-ble d'ailleurs tendre asymptotiquement vers une limite.

BARTELL et CARDWELL (³¹) ont de leur côté remarqué que l'angle interfacial θ_A des systèmes solide-liquide organique-eau atteint une valeur stable après un temps de contact variable avec chaque liquide.

Ces variations de l'angle de raccordement en fonction du temps impliquent divers mécanismes : adsorption, désorption, changement d'orien-

tation des films superficiels. On peut rapprocher ce phénomène de celui de la variation de la tension superficielle de certaines solutions (¹⁰⁸⁻⁶) Cette évolution peut être de longue durée lorsque les corps en solution donnent naissance à un film rigide à orientation moléculaire lente.

3°- Influence du relief de la surface solide :

Le relief de la surface solide sous-jacente au liquide exerce une influence plus ou moins importante sur l'angle de raccordement. Cette action, déjà remarquée par COGHILL et ANDERSON (⁸⁵⁻⁸⁶), fut étudiée par WENZEL (³⁰¹⁻³⁰²).

La rugosité de la surface augmente la variation d'énergie dans le processus de recouvrement du solide par le liquide. En effet, lorsqu'une goutte s'étale, la surface libre du liquide croît en même temps que l'aire de l'interface; mais cette dernière est accrue par les rugosités. L'accroissement de la surface libre du liquide consomme de l'énergie, tandis que l'accroissement de l'interface fournit de l'énergie; la différence correspond à la variation d'énergie qui détermine la vitesse d'étalement. Lorsque le liquide tend à recouvrir le solide, la diminution d'énergie est plus grande sur une surface rugueuse, qui est donc recouverte plus complètement. Par contre, si le solide n'attire pas le liquide, la rugosité agit en sens inverse : la goutte prend alors une forme plus sphérique que sur une surface lisse.

WENZEL admet empiriquement que l'angle de contact est fonction du rapport de la surface réelle à une surface idéale polie, de même forme et de mêmes dimensions; il appelle ce rapport facteur de rugosité. SHUTTEL-WORTH et BAILEY (²⁶⁷) de même que SPITZE et RICHARDS (²⁷¹) et CASSIE et BAXTER (⁸⁴) ont également traité le même sujet.

Plus récemment DERJAGIN (⁹⁷) a entrepris l'étude thermodynamique de ce problème. Il distingue l'angle macroscopique θ obtenu par des mesures grossières et l'angle microscopique θ_0 déterminé en tenant compte du microrelief de la surface solide. Dans le cas où les hauteurs des protubérances et les distances qui les séparent sont de petites quantités de l'ordre de λ , et que λ est petit par rapport à la constante capillaire du liquide et aux rayons de courbure des ménisques proches de la surface solide, on a :

$$\cos \theta = k \cdot \cos \theta_0 = \frac{\cos \theta_0}{\cos \beta} \quad (31)$$

où k , le coefficient de rugosité (selon WENZEL) représente le rapport $\frac{\Delta S}{\Delta S_0}$ de la surface vraie à la surface apparente du solide, et $\cos \beta$ la valeur moyenne du $\cos$. de l'inclinaison du microrelief.

L'équation (30) n'est valable que si la ligne de contact se déplace selon un processus thermodynamiquement réversible, c'est-à-dire qu'elle passe par des positions d'équilibre successives infiniment voisines. Ceci est le cas lorsque l'inclinaison maximum β des diverses surfaces du microrelief répond à la condition :

$$\beta < \theta_0$$

Dans le cas contraire, le déplacement des microsections de la ligne de contact peut occasionnellement se produire par bonds, et ainsi irréversiblement. Il faut alors remplacer l'égalité (30) par une inégalité dont le signe dépend de la direction du déplacement de la ligne de contact. On aura donc deux inégalités :

$$\cos \theta_1 > k \cdot \cos \theta_0$$

$$\cos \theta_2 < k \cdot \cos \theta_0$$

où θ_1 est l'angle θ_A et θ_2 l'angle θ_R : la rugosité peut donc multiplier l'hystérésis par k .

Cet effet de la rugosité peut expliquer un certain nombre de phénomènes. Ainsi TRILLAT (²⁹⁰) rapporte que les huiles et acides gras qui ne s'étalent pas sur une surface d'acier poli recouvre cependant cette surface après qu'elle ait été rendue rugueuse.

MORLOCK (²²⁵⁻²²⁶) a étudié l'étalement des liquides sur les surfaces métalliques polies ou décapées. La couche de BEILBY, résultant du polissage mécanique, favorise l'adhésion. MORLOCK interprète ces résultats par la notion de champ de forces superficiel : les métaux cristallins ont des champs plus intenses que les métaux amorphes.

Enfin BICKERMAN (⁶¹) attribue aux rugosités la fixation de la couche immobile à l'interface solide-liquide.

4°- Influence de la température :

De faibles variations de température ne modifient pas de façon appréciable la valeur de l'angle de raccordement. WARK et COX (³⁰⁰) admettent que même des variations de l'ordre de 10° sont sans effet. THIESSEN et SCHOON expriment une opinion identique (²⁸³). Enfin HARKINS et FOWKES (¹²³⁻¹⁵⁹) ont trouvé que le coefficient de température de l'angle eau-paraf-

fine ou eau-graphite est de 0.06° par degré C.

D. CONCLUSIONS :

Le premier chapitre nous avait montré que l'équation de YOUNG-DUPRE dissimulait sous une apparente simplicité un problème infiniment complexe. Au terme de cette analyse des données relatives à la question de l'angle de raccordement, il peut sembler à première vue que l'on soit conduit à une remarque analogue. On parle communément, en effet, de l'angle de raccordement d'un système solide-liquide : ce terme donne l'impression de quelque chose de bien déterminé, qui caractérise le système considéré. Or nous venons de voir que rien ne semble moins défini qu'un angle de raccordement, apparemment susceptible de prendre diverses valeurs pour une même paire solide-liquide. Devons-nous en conclure que cette notion d'angle de contact doit être révisée et qu'une interprétation à la fois plus large et plus compliquée doit en être fournie ? Nous ne le pensons pas.

Quand on examine l'ensemble des travaux publiés sur cette question, on se rend compte que le problème de l'angle de raccordement et de ses variations, avec le cas particulier du phénomène d'hystérésis, est en réalité un problème mal posé. Toutes les difficultés sont venues d'une conception erronée de la notion de surface.

En effet, les auteurs ont toujours, plus ou moins implicitement, fait allusion aux diverses valeurs de l'angle de raccordement d'un liquide sur une même surface solide. Nous avons vu à la lumière des travaux récents, que l'on doit actuellement parler des divers angles de raccordement d'un liquide sur les diverses surfaces d'un solide donné. Il n'existe pas une seule surface pour un certain solide, ni même deux surfaces (sèche et humectée), mais bien une infinité d'états d'adsorption, qui conditionnent les diverses valeurs de l'énergie attractive du solide.

De la somme considérable des efforts déployés dans ce domaine, nous devons tirer la conclusion suivante : il est indispensable de donner une définition rigoureuse de la surface étudiée, faute de quoi la mesure d'un angle de raccordement et l'utilisation de l'équation de YOUNG-DUPRE perdent toute signification.

LA MESURE DE L'ANGLE DE RACCORDEMENT ET DU TRAVAIL D' ADHESION SOLIDE-LIQUIDE

Il existe de nombreux procédés pour mesurer les angles de raccordement. Ils furent imaginés à une époque où le problème de l'hystérésis était encore obscur; certains chercheurs avaient alors attribué une partie de leurs difficultés à l'imperfection de leur expérimentation.

A. LE LIQUIDE EST SOUS FORME DE GOUTTES -

1°- Mesure directe de θ :

C'est l'aspect le plus simple de cette méthode. La goutte étant déposée sur une surface solide, on peut en projeter l'image agrandie sur un écran et mesurer l'angle de raccordement avec un rapporteur; une goutte de 0,3 mm. de diamètre est suffisante (¹⁸⁸). Mais il est en général plus commode de photographier la goutte et d'évaluer θ sur un agrandissement ultérieur (²³⁴⁻²⁸¹⁻²⁸²). THIESSEN et SCHOON (²⁸³) photographient la goutte à travers un microscope de faible grossissement, θ étant ensuite déterminé sur un agrandissement photographique avec une précision de $\pm 0,5^\circ$.

L'appareil le plus perfectionné en la matière est sans doute celui de BARTELL et CARDWELL (³⁰). Il comporte un récipient en verre muni de deux fenêtres d'observation parallèles. Le bouchon qui le ferme est traversé par un tube en verre qui supporte le solide à étudier. Le solide est percé d'un orifice très étroit qui communique avec le canal du tube-support. A l'extérieur de la cellule, le tube est relié à un petit cylindre contenant du mercure, dont on peut faire varier lentement le niveau en y enfonçant une vis micrométrique. En plaçant au-dessus du mercure un peu du liquide utilisé, il est facile d'en former une goutte sur le solide, de la gonfler, de la dégonfler, ou de la laisser en équilibre. L'atmosphère intérieure de l'appareil est saturée des vapeurs du liquide servant à l'expérience. L'ensemble est placé dans un thermostat à $25 \pm 0,05^\circ$. Les gouttes ont un diamètre de 1 à 3 mm., et après photographie et agrandissement, on obtient les angles de raccordement à $\pm 0,5^\circ$ près.

HARKINS (¹⁶⁶) a légèrement amélioré le procédé en introduisant

un "balayage superficiel" du liquide. La goutte est formée en utilisant de l'eau provenant de l'intérieur d'une grande masse de liquide, de sorte que les impuretés tensio-actives restent à la surface. Juste avant la photographie, la superficie de la goutte est encore nettoyée par succion à l'aide d'un tube très fin.

Le procédé de mesure directe de θ comporte un inconvénient qui, pour n'être pas général n'en est pas moins sérieux. Il est en effet assez rare qu'une goutte, déposée sur une surface polie, prenne la forme d'une calotte sphérique parfaite. Les imperfections superficielles, la moindre poussière, et même comme nous le montrerons, l'hétérogénéité de l'adsorption, rendent irrégulier l'étalement du liquide. Les différences entre les profils réel et idéal de la goutte, dont on n'observe qu'une seule section, sont le plus souvent faibles; malheureusement elles se localisent toujours au voisinage immédiat de la ligne de raccordement : aussi l'erreur commise en mesurant θ est-elle souvent importante. Nous discuterons ce point à la lumière de nos propres essais dans la deuxième partie.

2°- Calcul de θ :

Les défauts que nous venons de signaler peuvent être évités si on recourt au calcul de l'angle.

Considérons la section d'une goutte par un plan perpendiculaire à la surface du solide, passant par le centre du cercle de contact (fig.8)

L'angle $\widehat{ATC}$ correspond à θ . On voit immédiatement que :

$$\widehat{TBO} = \widehat{BTO} = \frac{180 - \theta}{2}$$

$$\widehat{ATB} = 90 - \widehat{TBO}$$

$$\widehat{ATB} = \frac{\theta}{2}$$

On peut donc calculer

$\frac{\theta}{2}$ en mesurant les deux dimensions de la goutte, sa hauteur $h=BA$ et son rayon de base $x = TA$:

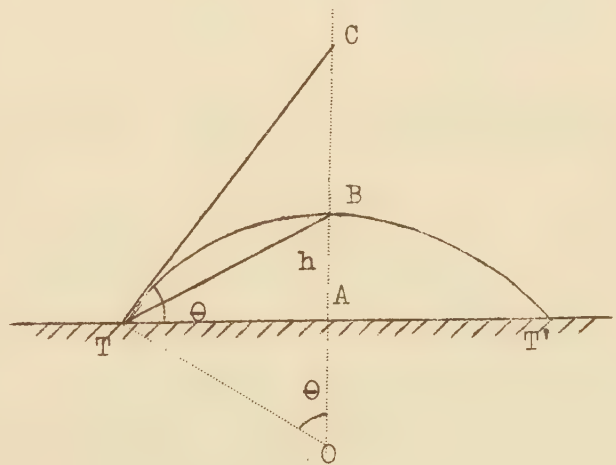


Figure - 8

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{h}{x}$$

En pratique on détermine la hauteur et le diamètre de la goutte.

La méthode par calcul offre l'avantage de réaliser automatiquement la moyenne de tous les angles de raccordement existant le long du cercle de contact. En effet, la valeur de θ peut varier nettement d'un point à un autre, ainsi que l'ont constaté WARK et COX (299-300). Il reste cependant encore possible de faire quelques erreurs sur la mesure du diamètre, la hauteur restant insensible aux petites irrégularités d'étalement.

THIESSEN et SCHOON (283) ont comparé le procédé par calcul et la mesure directe, et les ont trouvés en excellent accord.

Lorsque la goutte atteint une certaine taille, la déformation due à la pesanteur intervient. Il reste malgré tout possible d'évaluer θ dans le cas de grosses gouttes présentant une portion de surface plane (248).

MACK (217) a tenté d'augmenter la précision des déterminations. Il dépose des gouttes de volume connu à l'aide d'une pipette capillaire dont il amène l'extrémité en contact avec la surface solide à des intervalles réguliers. On peut aussi peser la pipette avant et après le dépôt d'une goutte (223). La simple mesure du rayon x permet le calcul de θ , ce qui réduit les erreurs expérimentales.

Toutes ces méthodes s'appliquent également aux bulles engendrées à l'intérieur du liquide sous une surface solide (281-282-299-300-298-268). BATE a d'autre part imaginé un moyen de calculer θ à la fois à l'aide d'une goutte et d'une bulle (52). Signalons enfin que BAXTER (54) a publié une théorie relative aux surfaces poreuses (84) et aux surfaces des fils (53).

B. LE LIQUIDE EST SOUS FORME D'UNE MASSE A SURFACE LIBRE -

1°- Méthode de la plaque inclinée :

Le solide sous forme d'une plaque ou d'une lame à une face plane est immergé partiellement dans le liquide. On fait alors varier son inclinaison jusqu'à ce que la surface libre du liquide soit plane exactement jusqu'au contact du solide. L'angle de la plaque sur l'horizontale donne la valeur de θ (4-5). On peut, tout en maintenant cette inclinaison constante, faire monter ou descendre le solide, de façon à obtenir les angles avançant ou reculant.

L'appareil initial d'ADAM et JESSOP (4-5) a été perfectionné par

NIETZ (²³¹) SUMNER (²⁷⁸) et finalement par FOWKES et HARKINS (¹²³⁻¹⁵⁹). Ces derniers auteurs le munissent de barrières en verre pour nettoyer la surface du liquide et d'un tensiomètre pour en mesurer directement la tension superficielle et détecter éventuellement les impuretés. La plaque est supportée par un mécanisme permettant les déplacements dans toutes les directions : il est ainsi possible de mesurer l'angle de raccordement quand la ligne de contact coïncide avec l'axe de rotation de la surface solide. L'appareil est étanche aux gaz, et pour le traitement de saturation de la surface on le place dans un thermostat. Dans le cas du système paraffine-eau, ce dispositif a permis de déterminer θ à $\pm 0.2^\circ$ de sa valeur moyenne dans des mesures entièrement indépendantes.

HARKINS (¹⁶⁶) considère la méthode de la plaque inclinée comme la meilleure pour la mesure de θ . On peut atteindre une haute précision pourvu que la surface du solide soit lisse, et supprimer totalement l'hystérésis. Il est surtout avantageux de pouvoir nettoyer la surface du liquide avant chaque mesure, ce qui n'est pas le cas avec les gouttes et les bulles.

2°- Méthode du cylindre immergé :

Cette méthode est certainement celle qui atteint la plus haute précision dans la mesure de θ . Elle offre de plus l'avantage de donner les valeurs de θ_A et θ_R aussi bien que de l'angle d'équilibre θ_E . Elle fut mise au point et employée par ABLETT (¹). Son principe est le suivant:

Immergeons progressivement dans un liquide un cylindre dont l'axe est horizontal. Pour un certain niveau d'immersion, on observe que la surface libre du liquide est plane exactement jusqu'au contact du solide. A ce moment, l'angle de raccordement est défini par l'angle dièdre formé par le plan de la surface libre du liquide et le plan tangent au cylindre qui contient la génératrice coïncidant avec la ligne de contact. La mesure du niveau d'immersion permet de calculer θ . On connaît d , le dia-

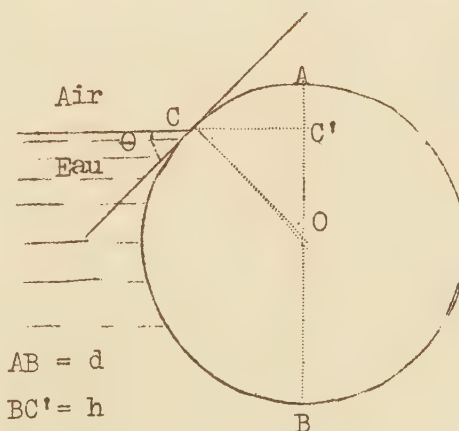


Figure - 9

mètre du cylindre et h le niveau d'immersion. On voit que :

$$OC' = OC \cdot \cos \theta$$

$$\begin{aligned} \text{d'où : } \cos \theta &= \frac{OC}{OC'} \\ &= \frac{h - \frac{d}{2}}{\frac{d}{2}} \\ &= 2 \frac{h}{d} - 1 \end{aligned}$$

Les déterminations sont facilitées par l'emploi d'un éclairage convenable pour apprécier la courbure du liquide au voisinage du cylindre. On peut opérer soit lorsque le cylindre est immobile, soit pendant sa rotation lente.

3°- Méthode de la sphère :

Ce procédé, dû à YARNOLD (³⁰⁹) consiste à évaluer la force exercée par une surface de mercure sur une sphère métallique suspendue à un fil et partiellement immergée dans le liquide. On peut facilement démontrer que le rapport $\frac{U}{U_1}$ de la force U exercée sur la sphère à un moment quelconque à la force U_1 qui s'exerce sur la sphère complètement immergée passe par un maximum quand la surface libre du liquide est plane exactement jusqu'au contact du solide. On dispose ainsi d'un moyen permettant la détermination précise de θ sans observation visuelle.

4°- Méthode tensiométrique :

Elle a été plusieurs fois utilisée (²⁹⁶). GUASTALLA en particulier, mesure directement la tension d'adhésion à l'aide d'un tensiomètre, en déterminant la force nécessaire à l'enfoncement d'une lame de surface connue dans un liquide (¹³⁸). Ce dispositif s'applique principalement à l'étude des films recouvrant une surface d'eau (¹⁴⁰) et à l'étude de l'action des agents mouillants (¹³⁹⁻¹⁴¹).

5°- Méthode optique :

Enfin certains auteurs : POCKELS (²⁴²) HERSTAD (¹⁷²) LANGMUIR. (¹⁹⁴) ont réalisé la mesure de θ par observation de la lumière réfléchie sur la zone de courbure du liquide au voisinage immédiat du solide.

C. LE LIQUIDE EST CONTENU DANS UN CAPILLAIRE -

1°- Tube capillaire :

Le phénomène de l'ascension capillaire permet la mesure de θ (49-233). On a en effet ,

$$\gamma = \frac{r h d g}{2 \cos.\theta}$$

où :

γ = tension superficielle du liquide

r = rayon du capillaire

h = hauteur d'ascension

d = densité du liquide

g = intensité de la pesanteur

En mesurant γ indépendamment, on peut obtenir la valeur de θ avec une précision de 0.25° .

On peut par ailleurs mesurer aussi directement θ (38-80). On utilise dans ce but des capillaires transparents en quartz de 0.2 à 0.6 mm. de diamètre. On observe le ménisque au microscope sous un grossissement de 1000 x et on le photographie. On mesure l'angle de raccordement sur le cliché. Cette méthode, qui s'applique indifféremment aux systèmes solide-liquide-air, ou solide-liquide-liquide, est compliquée par les phénomènes de réfraction.

BOSANQUET et HARTLEY (65), dans le cas du système paraffine-eau, ont trouvé un excellent accord entre la méthode du tube capillaire et celle de la plaque inclinée.

2°- Cellule de BARTELL :

Nous citerons simplement ici pour mémoire la cellule de BARTELL (43). Elle permet la mesure de l'angle de contact interfacial d'un système solide-liquide-liquide, le solide pulvérisé jouant le rôle d'un ensemble de très petits capillaires. Les résultats obtenus sont accord avec ceux de la méthode du tube capillaire (38).

D. METHODES PERMETTANT DE DETERMINER SI L'ANGLE DE RACCORDEMENT EST FINI OU NUL -

Dans bien des circonstances, l'angle de raccordement est très

petit, et il est alors intéressant de savoir s'il est fini ou nul. BOSANQUET et HARTLEY (⁶⁵), dans le cas du verre, ont recours au procédé suivant :

On verse dans une cuve en verre rectangulaire une couche de 2 à 3 mm. de liquide. On incline ensuite la cuve pour former un prisme liquide avec un angle d'environ 5°. On dispose cette cuve sur une feuille de papier blanc portant un trait parallèle à l'angle réfractant du prisme liquide. On observe cette ligne à une distance d'environ 70 cm. à travers un écran percé d'un petit trou. Si l'angle de raccordement est fini, il existe au voisinage du liquide une zone où la ligne est invisible.

GANS (¹³²) indique à ce propos que les angles nuls sont très rares : la plupart du temps en effet, on doit dire qu'il n'y a en réalité pas d'angle de raccordement.

E. MESURE DU TRAVAIL D'ADHESION -

La mesure de l'angle de raccordement, en raison des difficultés qu'elle a présentées aux expérimentateurs, est demeurée pendant longtemps une fin en soi. Cependant son intérêt réside bien entendu dans le calcul du travail d'adhésion, par application de l'équation de YOUNG-DUPRE :

$$W_A = \gamma_L (1 + \cos \theta)$$

La validité de cette équation a été, comme nous l'avons vu, justement contestée. Il est donc apparu d'autres méthodes d'évaluation du travail d'adhésion.

Nous distinguerons dans ce bref aperçu les méthodes scientifiques et les méthodes empiriques, ces dernières ayant eu dans la pratique une importance et une utilité souvent considérables.

1°- Méthodes scientifiques :

a) Méthodes classiques :

Elles reposent sur la théorie ancienne de l'adhésion, résumée par l'équation de YOUNG-DUPRE. Celle-ci étant admise, la connaissance des valeurs de l'angle de raccordement et de la tension superficielle du liquide permet de calculer le travail d'adhésion.

Si l'on désire se passer de la détermination de θ , on peut théoriquement recourir à la formule de DUPRE :

$$W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}$$

et déterminer séparément les trois tensions superficielles ou interfaciale. Mais la mesure de γ_s est très délicate (²⁷⁹⁻⁶⁹). On peut l'évaluer d'après la différence entre les chaleurs de dissolution d'une même quantité d'un corps existant sous forme de cristaux de dimensions variées (²⁰³⁻²⁰⁴); la mesure de la surface des cristaux pose cependant un problème difficile.

On peut la calculer au moyen de formules thermodynamiques à partir des chaleurs de dissolution ou d'immersion, ou encore évaluer les changements d'énergie superficielle d'après les isothermes d'adsorption.

Il est possible dans les cas simples d'envisager le calcul direct, tel qu'il a été réalisé pour le diamant (¹⁵⁰), les halogénures alcalins, les oxydes et sulfures alcalino-terreux (¹⁹⁹⁻²⁰²) et certains métaux.

Signalons ici la loi d'ANTONOFF (⁹⁻¹⁰⁻¹¹⁻¹³) qui permettrait de déduire la tension superficielle d'un solide de mesures de tension interfaciale. Cette loi a été justement critiquée, mais l'auteur prétend (¹²) qu'elle reste valable si des conditions d'équilibre, parfois longues à atteindre, sont réalisées.

b) Cellule de BARTELL :

Nous traitons à part ce procédé, qui a fait l'objet de nombreux travaux, et dont les résultats ont eu une importance pratique. Par certains côtés cependant, cette méthode n'échappe pas aux critiques adressées aux modes de mesures classiques, auxquels elle se rattache.

La cellule est remplie du solide pulvérisé en particules de dimensions uniformes. 2/3 de la poudre sont humectés par un liquide à faible pouvoir mouillant, et 1/3 avec le liquide à étudier, non miscible au premier. Les espaces entre les grains de la poudre se comportent comme des capillaires. On mesure la pression d'équilibre nécessaire pour déplacer le liquide à faible pouvoir mouillant par l'autre. On en déduit la tension d'adhésion du système solide-liquide étudié.

La méthode originale (⁴²⁻⁴³⁻⁴⁴) a été maintes fois améliorée et simplifiée (³⁵⁻³⁹⁻⁴⁶⁻⁹⁰⁻¹⁰⁷⁻⁴⁸⁻⁴⁹). Mais les valeurs trouvées pour divers solides hydrophiles (⁴⁵⁻³⁷⁻⁴⁷⁻⁴⁸⁻³⁵) vis à vis d'une série de liquides organiques se sont révélées très voisines. Ces solides sont en effet recouverts d'un film d'eau dont les molécules sont orientées et solidement fixées (⁶⁶⁻¹⁹⁸⁻²²¹⁻²³⁵⁻²²⁹). C'est l'adhésion à ce film et non au solide qui a été mesurée. Ceci montre les limites de la méthode et justi-

fié les critiques que HARKINS et LIVINGSTONE lui ont adressées.

BARTELL et OSTERHOF (43-45-47) ont observé une relation entre la tension d'adhésion et les propriétés de recouvrement d'une série de solides par un liquide donné.

BARTELL et BARTELL (27) ont établi une relation linéaire entre le cos de l'angle interfacial eau-liquide organique sur un solide donné et la tension d'adhésion à ce solide. Une série d'équations a été développée, permettant après une mesure précise de tension d'adhésion ou d'angle de raccordement, pour un système solide-liquide donné, de calculer la tension d'adhésion du solide en question pour l'eau ou tout autre liquide dont la tension interfaciale avec l'eau est connue.

Ces équations comportent cependant des exceptions (28). Elles ont été critiquées par LANGMUIR (194-195).

Notons pour terminer qu'ELEY et PEPPER (117) ont établi la théorie du déplacement d'une interface liquide-liquide à travers un système de capillaires, et que des mesures analogues à celles de BARTELL peuvent être réalisées avec un appareil ne comportant qu'un capillaire (144).

c) Méthodes modernes :

Nous avons exposé au chapitre 1 les travaux de HARKINS, LIVINGSTONE et BOYD. Ces auteurs ont mis au point une méthode de mesure entièrement nouvelle du travail d'adhésion. Elle repose sur l'emploi des équations fondamentales (12) (13) et (14), qui relient le travail d'adhésion à l'énergie libre d'immersion du solide dans le liquide ou dans sa vapeur saturée. Il est alors nécessaire de procéder à des mesures calorimétriques très précises de l'énergie libre de transfert de phase, (151-68-166), combinées à des déterminations d'angles de raccordement et de tension superficielle des liquides. On obtient ainsi la valeur du travail d'adhésion réel entre la surface vierge du solide et le liquide en équilibre avec sa vapeur saturée.

Mais ce procédé, outre les difficultés d'ordre expérimental, offre l'inconvénient d'exiger l'emploi de solides cristallins finement divisés, et la détermination de leur surface spécifique est laborieuse. Aussi n'approfondirons-nous pas cette question, qui a fait d'ailleurs l'objet de la thèse de LAPORTE (197).

2°- Méthodes empiriques :

Nous ne décrivons pas ici les nombreux dispositifs qui, dans

diverses industries, permettront de fixer des valeurs arbitraires, mais comparatives, de l'adhésion.

Ces essais pratiques (¹⁶) sont basés sur la mesure des forces de traction ou de cisaillement nécessaires à la rupture d'un joint standardisé. L'interprétation statistique d'un grand nombre de résultats, et le soin apporté à maintenir constants tous les facteurs susceptibles d'agir sur la résistance du joint, conduisent le plus souvent à des résultats cohérents et reproductibles.

Ces méthodes ne donnent pas, en général, une valeur de l'énergie de liaison des deux éléments du joint; elles en fixent simplement la limite inférieure. En effet, à de rares exceptions près, la charge de rupture de l'adhésif est inférieure à l'énergie de liaison : la rupture se produit donc dans l'épaisseur de l'adhésif et non à l'interface.

Nous signalerons pour terminer l'apparition d'une méthode moderne de mesure de l'énergie d'adhésion, intermédiaire entre les procédés scientifiques et empiriques. MOSES et WITT (²²⁸) recourent aux ultrasons pour déterminer W_A . Leur appareil engendre des vibrations ultrasonores longitudinales dans un cylindre métallique à l'extrémité duquel adhère un film organique obtenu par évaporation d'une solution. Ce film se détache sous l'effet des vibrations quand celles-ci atteignent une certaine amplitude.

Connaissant la fréquence de la vibration, il est possible de calculer la force d'adhésion à l'interface.

F. CONCLUSIONS -

Il ne nous reste maintenant qu'à choisir la méthode de mesure qui conviendra le mieux à notre recherche. Nous avons établi qu'une valeur d'angle de raccordement est significative dans le seul cas où l'état de surface du solide étudié est rigoureusement défini. Pour remplir cette condition préalable, le dispositif expérimental devra par conséquent être clos, et de petites dimensions; l'échantillon, placé dans une atmosphère contrôlée, s'y trouvera ainsi à l'abri des contaminations. Cette remarque conduit à exclure un certain nombre des méthodes de mesure de l'angle de raccordement que nous avons énumérées, même si elles permettent une grande précision.

En somme, si l'on désire n'être pas limité par le choix du solide

deux méthodes restent applicables : celle de la goutte et celle de la plaque inclinée. Cette dernière, à côté des divers avantages énoncés par HARKINS, présente l'inconvénient d'un mécanisme assez compliqué. Personnellement, nous avons opéré sur des gouttes. Il est ainsi possible de travailler sur de petites surfaces, en cellule étanche, avec des quantités restreintes de liquide, ce qui permet de multiplier les expériences. Nous exposerons dans la deuxième partie le détail de notre dispositif.

°
° °

Chapitre 5

CONCLUSIONS DE LA PREMIERE PARTIE

Il est évident qu'aucune conclusion générale ne se dégage de l'amas disparate de travaux que nous avons tenté de coordonner et d'analyser. Au contraire, on a souvent l'impression que de nombreux chercheurs ont piétiné longtemps autour des mêmes questions, sans parvenir à les résoudre. Aussi les solutions nouvelles apportées récemment par HARKINS et ses collaborateurs constituent-elles un tournant décisif.

Comme nous l'avons dit à la fin du chapitre 1, notre travail se propose d'envisager si l'utilisation de l'équation de YOUNG-DUPRE, modifiée par HARKINS et JURA, permettrait dans la pratique une mesure simple du travail d'adhésion solide-liquide.

Sous sa forme plus précise, et d'une signification plus restreinte,

$$W_A(SV^0, L) = \gamma_{LV^0} (1 + \cos \theta)$$

l'équation de YOUNG-DUPRE se rapporte au solide recouvert d'un film en équilibre avec la vapeur saturée du liquide. Il est malheureusement à craindre que ce film ne masque plus au moins complètement les propriétés de la surface solide sous-jacente. Afin de réduire au minimum cet inconvénient, nous nous sommes proposés d'employer un liquide de tension de vapeur extrêmement faible : il est curieux de noter que cet artifice, pourtant logique, n'a jamais encore été utilisé; presque tous les auteurs se sont servis de l'eau. En outre, nous nous sommes attachés dans tous les cas à définir strictement l'état de la surface des solides étudiés : il a

donc été nécessaire de connaître complètement "l'histoire" de ces surfaces, y compris les conditions de leur formation.

Enfin la poursuite des mesures pendant de longues périodes de temps a constitué une autre originalité de cette étude.

o
o o
o

DEUXIEME PARTIE

TRAVAIL EXPERIMENTAL

Ce travail expérimental a pour but de déterminer si la mesure du travail d'adhésion à partir de l'angle de raccordement, en prenant toutes les précautions que nous avons définies précédemment, est réalisable. Il a comporté plusieurs phases :

- Tout d'abord, nous avons expérimenté divers procédés de mesure de l'angle de raccordement; nous avons mis au point un appareillage satisfaisant aux conditions générales fixées à priori.

- Nous avons ensuite envisagé divers moyens de préparer et de conditionner la surface des solides étudiés, et nous avons recherché un liquide convenable pour nos essais.

- Nous avons alors pu procéder à un grand nombre de mesures, et mettre en évidence certains aspects nouveaux du problème des interfaces solide-liquide. Ces observations nous ont permis de pénétrer dans la complexité de ces phénomènes, et de formuler des hypothèses relatives à leur mécanisme.

- Enfin, pour contrôler ces hypothèses, nous avons entrepris deux groupes de travaux complémentaires, les uns constitués par une série d'observations micrographiques, les autres faisant appel aux traceurs radioactifs.

o
o o

Chapitre 6

METHODES DE MESURE de L'ANGLE de RACCORDEMENT

Nous avons indiqué précédemment les raisons pour lesquelles nous avons choisi à priori de mesurer l'angle de raccordement sur des gouttes de liquide déposées sur la surface plane d'un solide. Accessoirement, dans le but de vérifier certains de nos résultats, nous avons développé une méthode utilisant une sphère solide.

A. METHODE PHOTOGRAPHIQUE -

Le principe de cette méthode consiste à photographier sous un faible grossissement le profil de la goutte. On mesure ensuite l'angle de raccordement sur une photographie agrandie.

1°. Appareillage :

Le montage utilisé comporte trois parties (figure 10) :

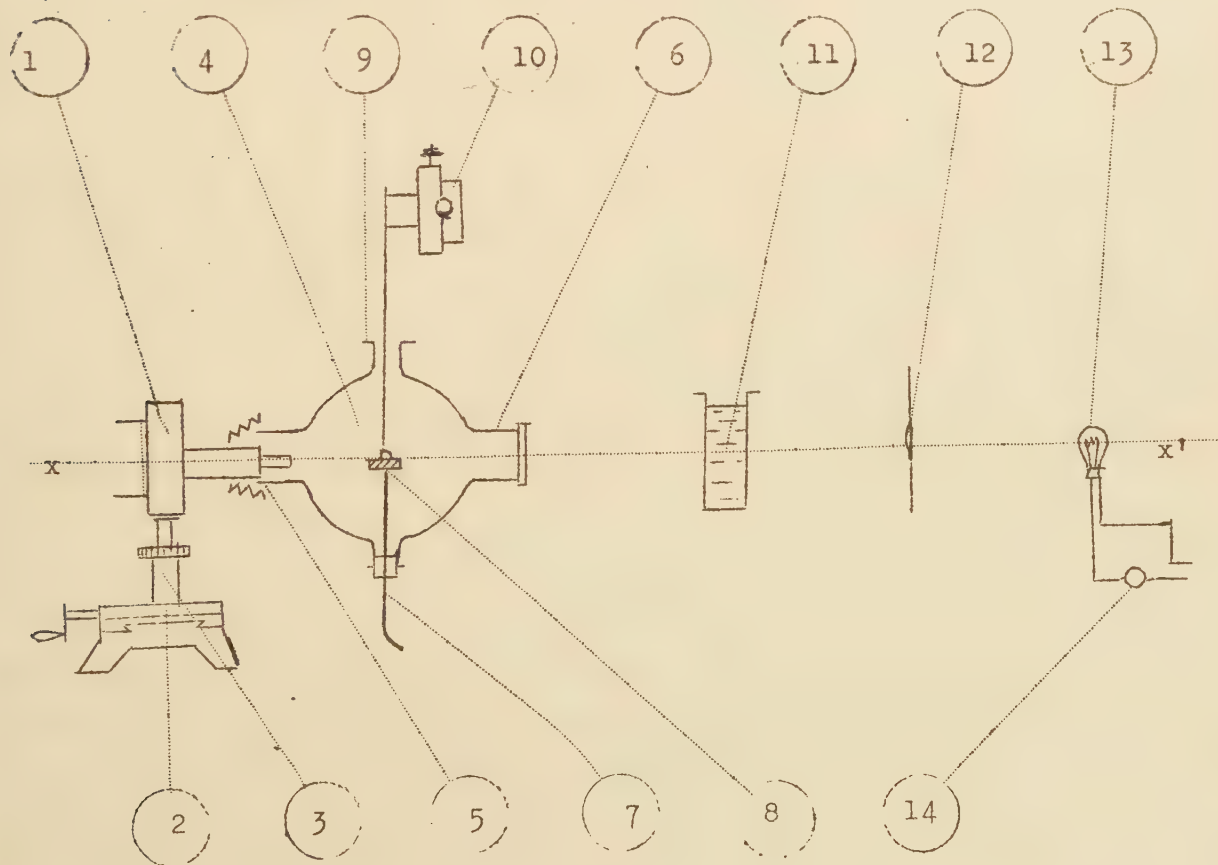


Figure - 10

a) Appareil photographique :

Le châssis d'un appareil photographique à plaques (1) est monté sur le chariot d'un banc d'optique (2) par l'intermédiaire d'un support télescopique à vis (3). Le chariot permet les déplacements horizontaux dans deux directions perpendiculaires : ces mouvements sont commandés par des axes filetés. Le support télescopique sert à déplacer l'appareil verticalement.

Le châssis est muni d'un objectif de microscope de faible grossissement et de grande distance focale, disposé au bout d'un tube de longueur telle que l'on obtienne une image nette dans le plan de la plaque photographique. La mise au point se fait sur un écran dépoli, par déplacement du chariot (2).

b) Récipient de mesure :

C'est un ballon en verre de 1 l. (4), pourvu de quatre tubulures diamétralement opposées deux à deux. Les deux premières, d'un diamètre de 5 cm. sont horizontales et centrées sur l'axe optique du système $x - x'$. Par l'une d'elles (5) pénètre l'objectif de l'appareil photographique : l'étanchéité est assurée par un raccord flexible en caoutchouc souple. L'autre (6) est fermée par un disque de verre à faces parallèles, scellé à la piscine.

Les deux autres tubulures, de 2 cm. de diamètre, sont verticales et perpendiculaires à l'axe optique. L'ouverture inférieure est fermée par un bouchon de caoutchouc dans lequel peut glisser à frottement la tige (7) supportant le solide étudié (8) placé au centre du ballon. L'ouverture supérieure (9) laisse passer le fil servant à déposer la goutte : ce fil se déplace verticalement à l'aide d'une crémaillère et d'une vis micrométrique (10). Au fond du ballon on peut placer, soit un liquide destiné à saturer l'atmosphère intérieure de l'appareil, soit un produit desséchant

c) Système d'éclairage :

La source lumineuse, primitivement constituée par une lampe à arc, a été remplacée ensuite par une ampoule de 750 w. (13); le circuit d'alimentation passe par un interrupteur à compteur (14). Le filament de la lampe est aligné sur l'axe optique du système, au foyer d'une lentille convergente (12). Cette lentille est montée dans un écran de grande dimen-

sion. On réalise ainsi un faisceau lumineux parallèle, qui est débarrassé de ses radiations calorifiques par passage à travers une cuve à eau (11).

La table portant l'ensemble de l'appareil est montée sur des amortisseurs en caoutchouc, afin de la soustraire aux vibrations; le compteur (14) est fixé en dehors de cette table.

2°- Mode opératoire :

Le cycle complet d'une mesure comporte quatre phases :

a) Disposition du solide dans l'appareil :

Il est essentiel que la face plane du solide soit parallèle à l'axe optique $x - x'$. Sinon la photographie obtenue ne correspondra pas exactement à une section verticale de la calotte sphérique passant par son centre. On oriente donc le solide en observant son image agrandie sur l'écran de l'appareil photographique.

b) Déposition d'une goutte :

Nous avons éprouvé quelques difficultés dans l'obtention de très petites gouttes, d'un diamètre compris entre 0,1 et 0,5 mm. L'emploi d'une burette à extrémité effilée ne donne pas de bons résultats. Dans les expériences avec la méthode photographique, nous avons eu recours au procédé suivant :

Un fil métallique, de 0,1 à 0,2 mm. de diamètre, est chauffé à son extrémité, de façon à ce qu'il s'y forme par fusion un petit sphérule. Si l'on trempe ce fil dans un liquide organique de viscosité suffisamment élevée, tel que ceux que nous avons employés, et qu'on l'en retire rapidement, il se forme sur lui une série de très petites gouttelettes. Le plus souvent l'une d'entre elles reste à l'extrémité du fil, retenue par le petit sphérule métallique.

Le fil fixé sur son support est abaissé, d'abord rapidement à l'aide de la crémaillère, puis lentement en usant de la vis micrométrique, jusqu'au moment où la goutte terminale touche la surface du solide. Elle quitte alors instantanément son support, qui est remonté : l'orifice (8) est bouché. Il est indispensable au cours de cette manipulation, que le fil métallique soit vertical et rectiligne, et que son mouvement soit uniquement vertical, sans aucun jeu latéral.

c) Photographie :

On met d'abord au point l'image de la goutte sur l'écran de l'appareil photographique. Ensuite, on déplace celui-ci verticalement jusqu'à ce que son axe optique passe par le plan de la surface du solide. On remplace alors le verre dépoli par une plaque photographique à grain fin, et on allume la lampe le temps nécessaire à l'aide de l'interrupteur à compteur. On développe avec le contraste maximum. Le négatif, correspondant à un grossissement linéaire de 10 x, est enfin passé dans l'agrandisseur, où l'on tire une épreuve agrandie 8 à 15 fois. L'agrandissement total linéaire est donc de 80 à 150 x .

d) Mesure de l'angle de raccordement :

On travaille sur des agrandissements de format 13 x 18. Il s'agit de tracer la tangente à un arc de cercle en ses deux extrémités O et O' (figure 11)

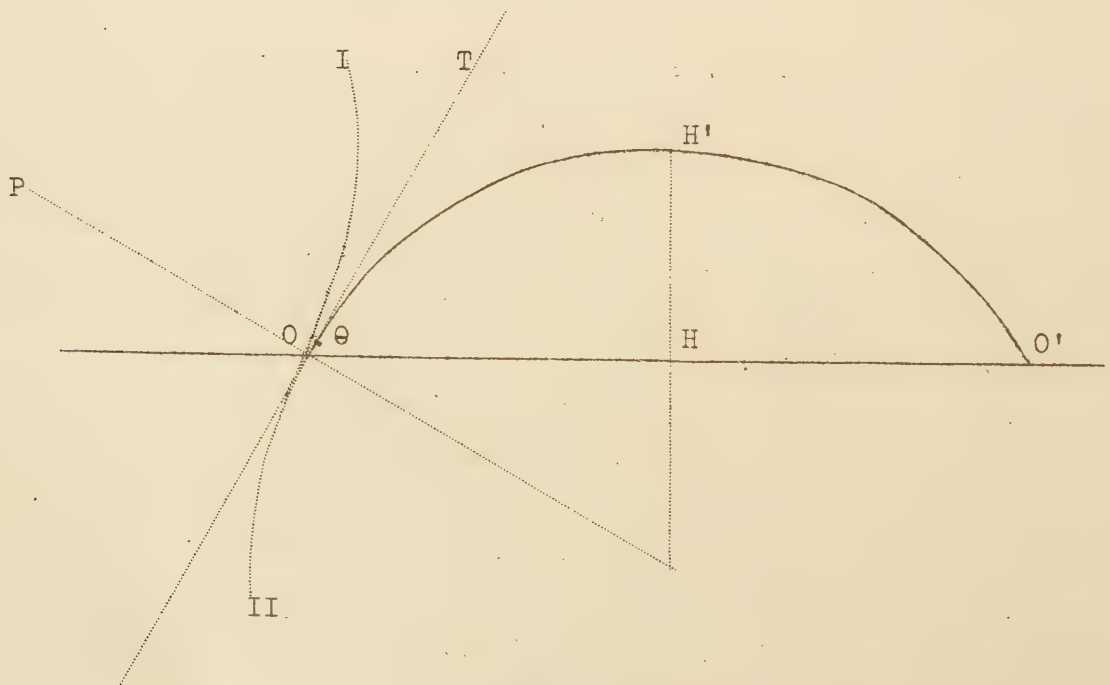


Figure - 11

En chaque point, l'opération comporte deux parties; on utilise comme règle un miroir plan. Tout d'abord, on cherche à tracer directement la tangente OT en s'aidant de l'image I de l'arc de cercle réfléchi par le miroir. Ensuite, on tient le miroir perpendiculairement au plan du papier et on l'oriente autour d'un axe vertical passant par O : on trouve ainsi une position pour laquelle l'image II réfléchi par le miroir est dans le prolongement exact de l'arc de cercle OO' . On repère alors la perpendiculaire à la tangente, soit OP . On recommence chaque détermination 5 fois et on fait la moyenne des résultats.

L'établissement de la perpendiculaire OP présente un double intérêt : d'une part il conduit à une valeur de θ qui doit différer de moins d'un degré de celle que l'on obtient directement; d'autre part l'observation de l'arc de cercle et de son image II révèle instantanément toute irrégularité de la courbe au voisinage du point O .

3°- Caractéristiques de la méthode :

La méthode photographique comporte divers inconvénients graves.

Tout d'abord elle n'est pas très précise : hormis diverses sources d'incertitude que nous analyserons plus loin, la principale erreur provient du tracé de la tangente et de la mesure de l'angle avec un rapporteur. L'étude de nombreuses mesures faites sur une même photographie a indiqué une précision de $\pm 0,5^\circ$ dans les cas les plus favorables, et en général de $\pm 1^\circ$.

Nous avons cherché à remplacer la mesure directe de θ par le calcul, à partir du diamètre du cercle de base et de la hauteur de la calotte sphérique. Mais le plus souvent, les angles mesurés aux deux points de contact sont différents, de sorte que dans cette méthode le calcul de θ ne donne qu'une valeur moyenne arbitraire, puisque basée sur une seule mesure du diamètre (qui est le facteur variable).

Mais surtout, ce procédé est extrêmement lent : les résultats sont peu nombreux et leur imprécision s'en trouve accrue. Il est difficilement possible de faire des mesures de longue durée, qui immobilisent l'ensemble de l'appareil.

Par contre, ce dispositif photographique offre l'avantage de permettre la mesure simultanée des deux angles A et R d'une goutte déposée sur une plaque inclinée.

Nous avons assez vite abandonné cette méthode de faible rendement pour la suivante, plus avantageuse.

B. METHODE OPTIQUE -

On adopte ici le principe du calcul de la valeur moyenne de l'angle de raccordement θ , d'après la hauteur h de la calotte sphérique formée par la goutte et le rayon x de son cercle de base :

$$\text{Tg } \frac{\theta}{2} = \frac{h}{x}$$

En pratique, il faut mesurer exactement h et x , et s'assurer d'autre part que la goutte présente bien la forme sphérique.

1°- Appareillage :

La partie centrale de l'appareil est constituée par la cellule de mesure; celle-ci est placée entre le système d'éclairage d'une part et le microscope d'observation de l'autre; elle est surmontée du dispositif de déposition des gouttes. Il est en outre prévu un système de circulation des gaz.

a) Cellule de mesure :

Elle a été conçue pour satisfaire à la fois aux exigences suivantes :

- le solide peut subir une rotation dans le plan horizontal, de façon à permettre des visées sur divers profils d'une même goutte;
- les gouttes peuvent être observées, soit parallèlement, soit perpendiculairement à la surface du solide;
- la cellule est étanche, et l'on peut y maintenir une atmosphère contrôlée;
- la cellule peut être facilement isolée du système de mesure et remplacée par une autre, d'où la possibilité de mesures de longue durée sur une série de solides.

Le modèle que nous avons adopté après plusieurs essais (figure 12) se présente sous la forme d'un prisme en bronze à base carrée. Deux de ses faces sont percées d'ouvertures de 40 mm. de diamètre qui constituent les hublots de visée; ceux-ci sont garnis de disques de verre à fa-

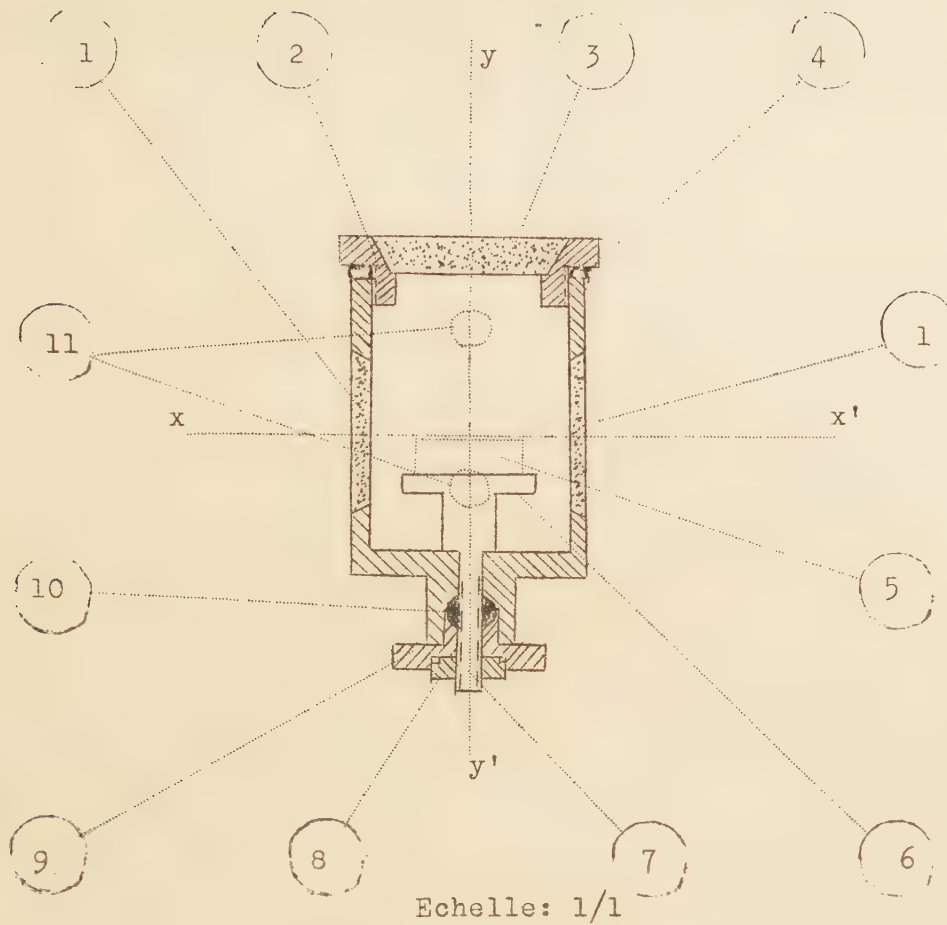


Figure - 12

ces parallèles (1). Le solide à étudier est introduit dans la cellule par le haut, à travers une ouverture pourvue d'un bouchon fileté (2), portant lui aussi un hublot en verre (3); l'étanchéité est assurée par un joint de caoutchouc (4). Le fond de la cellule est traversé par le support mobile du solide. Celui-ci se compose d'une plateforme mobile (6), sur laquelle repose le solide (5). L'axe de cette plateforme (7) porte un bouton moleté (9) maintenu par un contre-écrou (8); ce bouton comprimant le joint (10) constitue un presse-étoupe. Sur les deux faces de la cellule qui ne portent pas de hublots sont soudées les tubulures d'arrivée

et de départ du gaz circulant dans le système (11).

Cette cellule est disposée dans l'ensemble de l'appareil représentée figure 13, de telle façon que son axe $x_1 x_2$ corresponde à l'axe

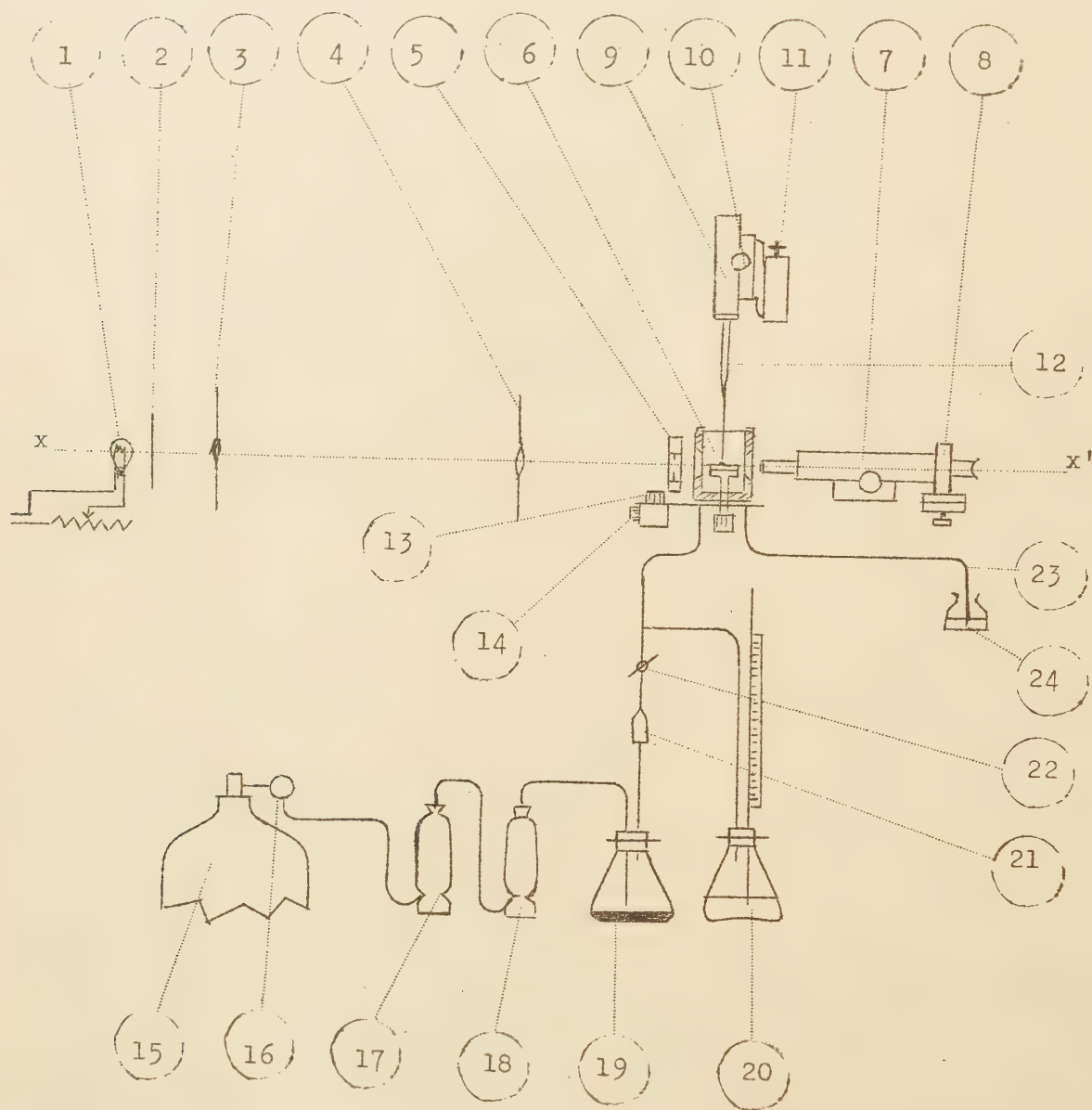


Figure - 13

optique du système. Elle repose sur une platine mobile parallèlement et perpendiculairement à l'axe du microscope à l'aide des boutons (13) et (14).

b) Système d'éclairage et microscope :

La lumière est fournie par une ampoule ponctuelle de 6 v. (1) alimentée par un transformateur et réglable à l'aide d'un rhéostat. Les rayons lumineux traversent un écran de verre dépoli (2) suivi d'une lentille convergente (3) qui les rend parallèles. Une seconde lentille (4) concentre la lumière sur le solide placé dans la cellule (6). Un diaphragme iris (5) donne la possibilité de limiter le faisceau. On observe la goutte déposée sur le solide à l'aide du microscope (7), qui est muni d'un oculaire micrométrique (8).

c) Système de déposition des gouttes :

Nous avons ici mis au point un système plus commode que le précédent. Il repose sur le principe suivant : dans un tube capillaire, un liquide donné peut ou non s'écouler librement par gravité suivant le diamètre de ce tube. Lorsque le liquide reste immobile, c'est que la force de tension superficielle s'exerçant au niveau du ménisque équilibre la force due à la gravité. Si on détruit alors le ménisque, le liquide pourra s'écouler, à condition que le diamètre du capillaire ne soit pas trop petit.

Nous avons donc utilisé des pipettes capillaires en verre; leur remplissage s'effectue par aspiration à l'aide d'une pompe à vide. On amène l'extrémité du capillaire en contact avec le solide : le ménisque disparaît et le liquide commence à s'écouler lentement. On relève doucement le capillaire, et lorsque la goutte est suffisamment grosse, on l'en détache. L'écoulement du liquide cesse alors de lui-même.

Pour cette opération, la pipette capillaire (12) est fixée sur un tube de microscope (9) pouvant se déplacer le long d'une double glissière à l'aide d'une crémaillère (10) et d'une vis micrométrique (11).

d) Système de circulation des gaz :

La cellule est le plus souvent remplie, soit d'air, soit d'azote. Le gaz provenant d'une bouteille (15) est ramené à une pression de quelques centaines de gr. à l'aide du manodétendeur (16). Il

est ensuite desséché sur une colonne à CaCl_2 (17) suivie d'une colonne à P_2O_5 (18) et d'un récipient de contrôle (19) contenant une couche mince de P_2O_5 , qui reste pulvérulent tant que les colonnes ne sont pas saturées. Le gaz débarrassé de ses poussières par le filtre (21) entre enfin dans la cellule par la canalisation (22) sur laquelle est branché un manomètre à huile (20), indiquant la pression relative dans la cellule.

A la sortie de la cellule (23), le gaz s'échappe à travers un barboteur à huile (24) qui sert à maintenir dans tout le circuit une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique : cette précaution permet d'introduire la pipette capillaire, servant à déposer les gouttes, à travers une petite ouverture, sans risque de perturber l'atmosphère intérieure de l'appareil.

La cellule de mesure, le microscope, le diaphragme iris et le système de déposition des gouttes sont fixés à un même support rigide, et parfaitement solidaires les uns des autres. Le support repose par l'intermédiaire d'amortisseurs en caoutchouc sur une table isolée elle-même du sol par des blocs de caoutchouc.

e) Etalonnage du micromètre oculaire :

On opère simplement en faisant une série de mesures sur un micromètre objectif gradué en $1/50$ de mm. On trouve, avec l'objectif 1 une division du micromètre = $0,367 \mu$, et avec l'objectif 2 (le plus utilisé), une division = $0,563 \mu$.

2°- Mode opératoire -

a) Manoeuvres préliminaires à une série de mesures :

La pipette capillaire est reliée à une pompe à vide et on immerge son extrémité effilée dans le liquide destiné aux mesures. On met alors la pompe en marche pendant le temps nécessaire au remplissage. Ce procédé permet de prélever le liquide au sein même de sa masse, de sorte que si des impuretés tensioactives forment un film à sa surface, elles ne sont pas entraînées.

On fixe alors la pipette sur son support et on ajuste exactement sa verticalité. Puis on l'abaisse complètement, après avoir enlevé la cellule, et on règle la position du microscope de façon à ce que le capillaire soit au centre du champ. Enfin on remonte la pipette et on met en

place la cellule. On met en marche la circulation de gaz et on vérifie que la pression intérieure excède la pression atmosphérique de quelques cm. de Hg.

b) Mise en place de l'échantillon :

On utilise le plus souvent des solides à faces parallèles de sorte qu'il suffit de les poser sur la plateforme mobile de la cellule pour que leur surface soit parallèle à l'axe optique du microscope. Sinon, on doit régler leur position sur la plateforme à l'aide de cales appropriées. Cependant pour de petites corrections inférieures à 5° , on peut se contenter d'incliner légèrement la cellule au moment de la mesure.

On prélève donc le solide dans l'enceinte où il est conservé, et on le dispose le plus vite possible dans la cellule. On ferme immédiatement avec le bouchon servant à la déposition des gouttes, qui est percé d'un trou de 2 mm. de diamètre. Le transfert peut s'effectuer sans difficultés en moins de 30 secondes. On abaisse un peu la pipette capillaire, et déplaçant la cellule à l'aide de la platine qui la supporte, on introduit le capillaire dans le trou du bouchon.

On abaisse la pipette jusqu'au voisinage immédiat de la surface solide à l'aide de la crémaillère et on termine la descente à l'aide de la vis micrométrique, tout en observant à travers le microscope. Au moment où l'extrémité du tube effilé touche le solide, le liquide s'écoule et commence à s'étaler sur la surface. Après un délai qui peut varier suivant le diamètre du capillaire de 1 minute à 1 heure, on relève très lentement la pipette jusqu'à ce que la goutte de liquide adhérente à l'échantillon soit libérée. Il se produit alors un étalement brusque de la goutte détachée de son support.

On procède aussitôt à une première mesure.

Ensuite on fait tourner quelque peu la plateforme et on dépose une nouvelle goutte à côté de la première de la même façon. On peut ainsi, dans une atmosphère contrôlée, déposer sur le solide une série de gouttes, en général de 8 à 15. Quand la déposition est terminée, on remonte complètement le capillaire et on remplace rapidement le bouchon percé par celui qui est muni d'un hublot en verre. On laisse circuler le gaz encore une heure, puis on ferme les tubulures d'entrée et de sortie, isolant ainsi la cellule étanche. On peut alors l'enlever de son support et la remplacer par une autre, identique, contenant un autre solide, la conserver un

certain temps, puis la reprendre pour de nouvelles mesures sur les gouttes déposées quelque temps auparavant. Nous avons ainsi pu poursuivre des séries de mesures pendant des périodes allant jusqu'à six mois.

c) Mesure de l'angle de raccordement :

Le microscope donne une image agrandie de la goutte, ayant l'aspect d'un segment de cercle. Le micromètre oculaire superpose à cette image celle de deux fils tendus parallèlement, l'un fixe, l'autre mobile et solidaire d'un tambour gradué muni d'un vernier. Un troisième fil, fixe, est disposé perpendiculairement aux deux premiers.

On mesure en premier lieu le diamètre du cercle de base de la calotte sphérique en faisant tourner le micromètre jusqu'à ce que le troisième fil soit parallèle à la corde limitant le segment de cercle. On fait alors des séries de dix pointés sur chacune des deux extrémités de la corde : la différence des deux valeurs moyennes obtenues donne le diamètre du cercle de base.

On fait alors tourner le micromètre de 90° et on cherche à placer le fil mobile aussi parallèlement que possible à la corde. On fait des séries de dix pointés sur chacune des extrémités de cette corde, et une troisième série au sommet de l'arc, en plaçant le fil tangentielllement à la circonférence. On obtient ainsi la hauteur de la calotte sphérique.

On tire alors la valeur de $Tg.\frac{\theta}{2}$, d'où θ .

La durée totale d'une mesure est de 6 à 7 minutes. Cependant, pour déterminer rapidement une première valeur de θ aussitôt après la déposition de la goutte, on réduit chaque série de pointés à 5, et la durée d'une mesure est réduite à 3 minutes.

Quand les deux premières séries de mesures ont été faites sur une série de gouttes, 3 et 10 minutes après la déposition de chacune d'elles, et que la cellule a été fermée et isolée, on procède à l'examen de la forme des gouttes. Pour cela la cellule est retournée et placée sur la platine d'un microscope métallographique. On observe la surface du solide à travers le hublot du bouchon. On note les gouttes dont le contour est parfaitement circulaire et celles qui sont irrégulières : les mesures sont poursuivies uniquement sur les premières.

Par la suite, on procède à des mesures sur plusieurs profils différents d'une même goutte, en combinant une rotation de la plateforme

et un déplacement latéral de la cellule.

3° - Caractéristiques de la méthode :

Le dispositif de mesure, tel que nous venons de le décrire, présente un certain nombre d'avantages qui justifient l'emploi que nous en avons fait pendant près de deux ans. Tout d'abord, il satisfait aux diverses exigences que nous avons formulées à la fin de notre enquête bibliographique. De plus, il permet des mesures rapides et nombreuses sur un même échantillon. Enfin sa précision est grande. Les erreurs, en effet, ne peuvent provenir que des divers pointés sur la goutte. L'erreur due à l'expérimentateur est réduite par l'utilisation, dans les calculs, de la moyenne de dix mesures successives en chaque point. Mais il y a lieu de tenir compte aussi de deux erreurs systématiques.

a) Erreur due à l'inclinaison du plan de la surface étudiée sur l'axe optique du microscope.

La figure 14 montre que si la surface solide fait avec l'axe optique du microscope un angle α , on mesure non la hauteur vraie $h = AB$ de la calotte sphérique, mais une hauteur $h' = CT$.

Évaluons la différence Δh entre ces deux valeurs. Soit r le rayon de la calotte sphérique,

$$h = r - OA$$

$$h' = r - OC$$

Or :

$$OC = OA \cdot \cos \alpha$$

$$\text{et : } OA = r \cdot \cos \theta$$

$$\Delta h = h' - h = (r - OC) - (r - OA) = OA - OC$$

$$\Delta h = r \cdot \cos \theta (1 - \cos \alpha)$$

Prenons par exemple $r = 0,5 \text{ mm.}$, $\theta = 30^\circ$ et $h = 0,150 \text{ mm.}$

- pour $\alpha = 2^\circ 30'$, $\Delta h = 0,000433 \text{ mm.}$, soit une erreur de $0,29 \%$,

- pour $\alpha = 8^\circ$, $\Delta h = 0,00433 \text{ mm.}$, soit une erreur de $2,9 \%$

Dans la pratique, α est toujours très faible et l'erreur commise est inférieure à 1% .

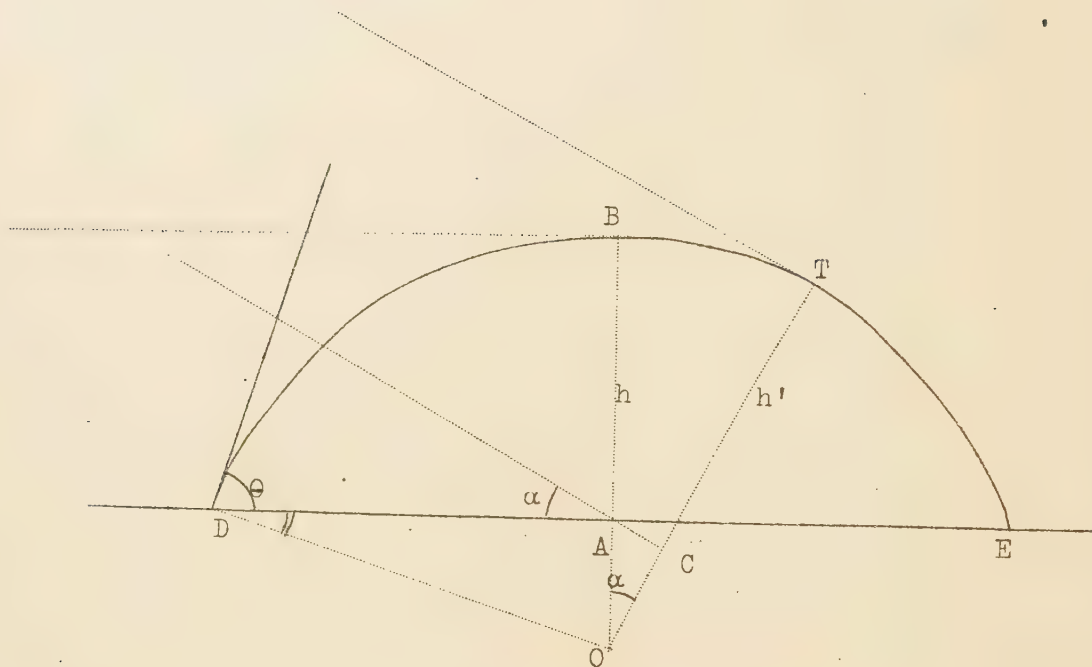


Figure - 14

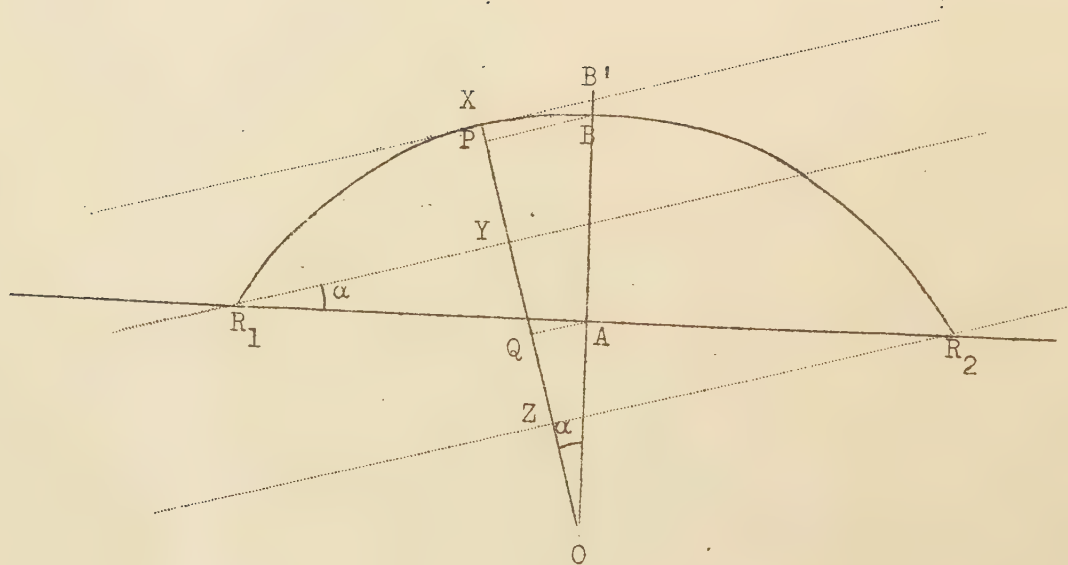


Figure - 15

b) Erreur due à la mesure de la hauteur :

En principe, on mesure la hauteur h de la goutte en plaçant le fil mobile du micromètre parallèlement au plan de la surface solide. Mais, dans la réalité, il est difficile d'obtenir un parallélisme rigoureux, à moins d'y consacrer beaucoup de temps. Aussi détermine-t-on la hauteur en opérant deux pointés sur les deux extrémités de l'arc de cercle et un pointé sur son sommet. On prend ensuite la moyenne des deux valeurs toujours très voisines, trouvées pour h . Considérons la figure 15. La hauteur vraie $h = AB$. On procède aux mesures, le micromètre faisant avec le plan du solide un angle α . En visant en R_1 on mesure une hauteur $h'_1 = XY$ et en visant en R_2 une hauteur $h'_2 = XZ$. On obtient h' par :

$$h' = \frac{XY + XZ}{2}$$

Mais :

$$XY = XQ - YQ$$

$$XZ = XQ + QZ = XQ + YQ$$

d'où :

$$h' = XQ$$

$$XQ = OX - OQ = R - OQ \quad (R: \text{rayon de la calotte sphérique})$$

$$\text{et: } OQ = OA \cdot \cos \alpha = R - h (\cos \alpha).$$

On a donc :

$$h' = R - (R-h) \cos \alpha = h (\cos \alpha) + R (1-\cos \alpha)$$

Supposons que $R = 5 h$ par exemple :

$$\text{si } \alpha = 1^\circ, \cos \alpha = 0,9998 \quad h' = 1,0008 h$$

$$\text{si } \alpha = 2^\circ 30', \cos \alpha = 0,9990 \quad h' = 1,004 h.$$

Dans les mesures courantes, la valeur de α est très faible. En effet la différence entre les pointés sur R_1 et R_2 est de quelques unités, lorsque le diamètre $R_1 R_2$ mesure environ 2000 unités du micromètre. Pour avoir une erreur appréciable, il faut $\alpha = 1^\circ$, soit avec un diamètre $R_1 R_2$ de 2000 une différence entre les pointés sur R_1 et R_2 de 35. Or cet écart est le plus souvent inférieur à 5. L'erreur due à la mesure de la hauteur est donc elle aussi sans importance.

A titre d'exemple, nous transcrivons ici deux groupes de mesures effectuées sur une même goutte (Tableau VI); on calcule le rayon x de la

calotte sphérique par : $\frac{x_1 - x_2}{2}$ et la hauteur h par : $y_3 - (\frac{y_1 + y_2}{2})$.

TABLEAU VI

1° série :

x_1	x_2	x	y_1	y_2	y_3	h	Tg $\theta/2$	θ
1904,5	312,5	796,0	332,0	335,0	698,0	364,5	0,4579	49°12'
1903,5	315,0	794,2	332,0	334,0	702,5	369,5	0,4652	49°54'
1903,5	314,0	794,7	332,0	328,0	698,0	368,0	0,4631	49°43'
1904,5	311,0	796,7	331,5	329,0	699,0	368,8	0,4629	49°40'
1905,0	314,0	795,5	331,5	329,0	701,0	370,8	0,4661	49°59'
1905,0	312,5	796,2	332,0	330,0	699,0	368,0	0,4622	49°36'
1904,0	315,0	794,5	333,5	329,0	698,0	366,8	0,4616	49°33'
1907,0	315,0	796,0	332,0	331,0	698,0	366,5	0,4604	49°37'
1907,0	312,5	797,2	332,5	333,5	697,5	364,5	0,4572	49°8'
1902,5	316,5	793,0	332,5	333,0	698,5	365,8	0,4613	49°32'

Moyennes :

1904,65	313,80	795,4	332,15	330,95	698,95	367,3	0,4618	49°35'
---------	--------	-------	--------	--------	--------	-------	--------	--------

2° série :

1814,5	226,0	794,2	319,5	312,5	680,0	364,0	0,4583	49°14'
1810,5	228,0	791,2	315,0	312,5	679,0	365,3	0,4617	49°33'
1811,0	223,0	794,0	319,5	313,5	680,0	363,5	0,4578	49°11'
1817,0	224,0	796,5	315,5	312,5	684,0	370,0	0,4645	49°50'
1811,5	225,0	793,2	316,5	311,0	680,0	366,3	0,4618	49°34'
1815,5	221,5	797,0	317,5	310,0	679,5	365,8	0,4589	49°18'
1811,5	226,5	792,5	316,5	316,0	682,0	365,8	0,4615	49°32'
1813,0	222,0	795,5	317,0	313,0	682,5	367,5	0,4619	49°34'
1813,5	225,0	794,2	317,0	312,5	682,0	367,3	0,4625	49°39'
1813,0	225,0	794,0	317,5	312,5	680,5	365,5	0,4603	49°27'

Moyennes :

1813,1	224,6	794,2	317,15	312,6	680,95	366,0	0,4609	49°29'
--------	-------	-------	--------	-------	--------	-------	--------	--------

La différence entre les deux valeurs de l'angle de raccordement obtenues dans deux groupes de mesures indépendantes n'est que de 6', ce qui est absolument insignifiant.

C. METHODE DE LA SPHERE -

Cette méthode, dérivée de celle de ABLETT ⁽¹⁾, diffère dans son principe des deux précédentes. Elle consiste, comme nous l'avons exposé dans la première partie, à immerger partiellement la sphère dans le liquide jusqu'à un certain niveau h pour lequel la surface libre est plane exactement jusqu'au contact de la sphère. On déduit alors l'angle de raccordement de la formule :

$$\cos \theta = \frac{2h}{d} - 1$$

d étant le diamètre de la sphère utilisée.

1°- Appareillage : (figure 16)

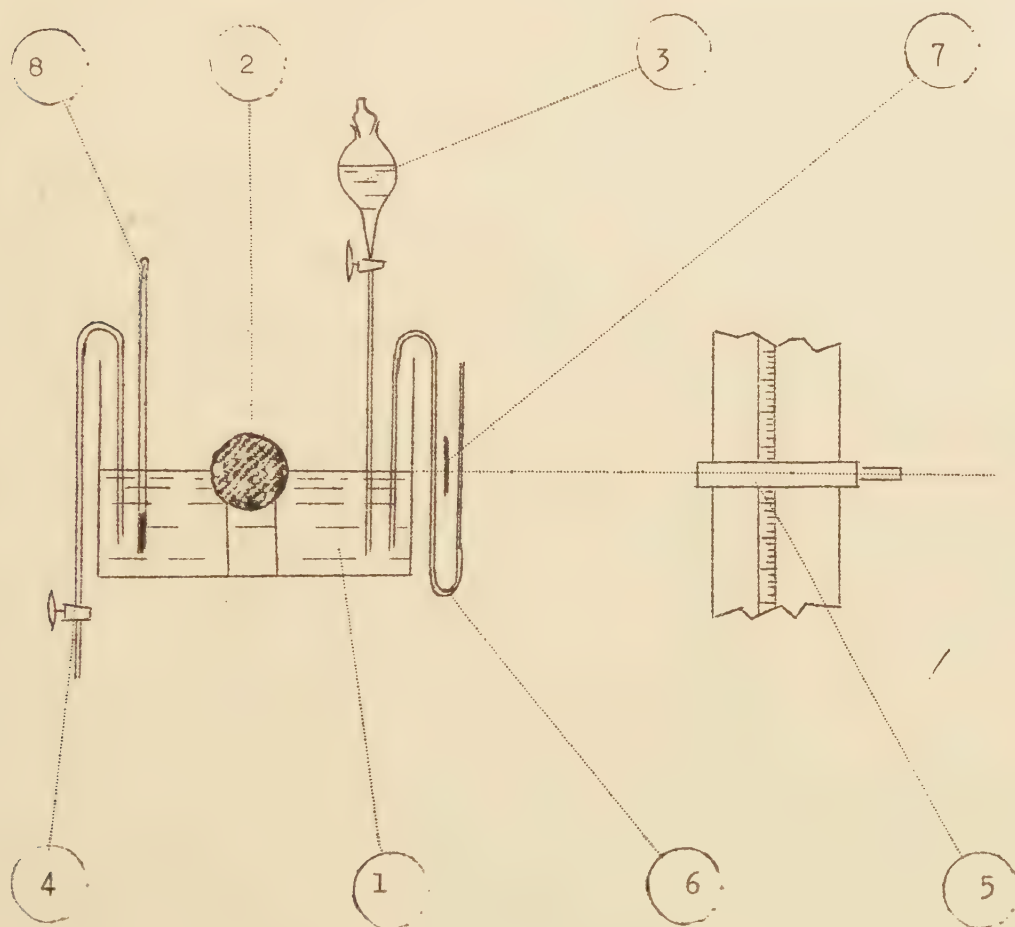


Figure - 16

Il comporte une cuve en verre à faces parallèles (1) au fond de laquelle la bille d'acier inoxydable (2) repose sur trois points. Le liquide, contenu dans une ampoule à robinet (3) peut s'écouler lentement à travers un tube semi-capillaire afin d'élever le niveau dans la cuve. Le mouvement inverse du liquide s'obtient par le siphon (4). On observe le niveau du liquide à l'aide d'un cathétomètre (5) dont la lunette vise un tube (6) de large diamètre communiquant avec la cuve. Derrière ce tube est placé un écran (7) divisé en deux secteurs noir et blanc, destiné à rendre le ménisque mieux visible. Enfin la température du liquide est contrôlée par un thermomètre (8) au 1/20 de degré. Le cathétomètre permet des lectures au 1/100 de mm. La cuve et ses accessoires sont montés sur des amortisseurs en caoutchouc.

2°- Mode opératoire -

a) Mesure du diamètre de la sphère :

La sphère est placée sur son support en dehors de la cuve, et on mesure simplement son diamètre avec le cathétomètre. On dispose dans ce but un éclairage latéral supprimant les reflets gênants sur les bords de la sphère métallique. On obtient les résultats suivants : (en mm.)

Visées

<u>Bas</u>	<u>Haut</u>
219,20	298,54
219,21	298,54
219,20	298,53
219,20	298,54
219,20	298,54
219,20	298,54

Diamètre moyen: 79,34 mm. $\pm$ 0,005

b) Détermination du coefficient de température :

On place dans la cuve un certain volume de liquide.

On chauffe alors lentement l'atmosphère du laboratoire et on mesure la variation du niveau en fonction de la température. On en déduit un coefficient de + 0,005 mm. par 0,1°C d'élévation de température.

c) Mesures :

On dispose la sphère dans la cuve. On fait monter le niveau du liquide jusqu'au moment précis où sa surface libre entre en contact avec la bille. On mesure le niveau correspondant, soit h_0 .

On fait à nouveau couler le liquide, tout en observant l'image d'un quadrillage réfléchi par sa surface. On peut ainsi très bien apprécier la déformation au voisinage de la sphère : lorsqu'elle a disparu, on interrompt l'écoulement du liquide. Le niveau correspondant h_1 est mesuré. La différence $h_1 - h_0$ donne h et permet le calcul de θ , en tenant compte de la correction de température qui est toujours très faible.

3°- Caractéristiques de la méthode :

Cette méthode ne prétend pas remplacer celle de la goutte. Elle présente vis à vis d'elle divers désavantages : atmosphère non contrôlée, difficulté de préparation de la surface, impossibilité de mesures simultanées. Il faut cependant noter que sa précision est excellente. Si on admet sur la mesure du diamètre de la sphère une erreur de $\pm 0,005$ mm. et des déterminations de niveau à $\pm 0,01$ mm., dans le cas d'une sphère de 79,34 mm. de diamètre, les résultats seront donnés à $\pm 5'$ pour un angle de $15^\circ 30'$ et à $\pm 3'30''$ pour un angle de $21^\circ 54'$ (les angles que nous avons eus à mesurer étant compris entre ces deux valeurs). Il est extrêmement facile d'apprécier les défauts de planéité de la surface du liquide; de plus l'oeil ne tient pas compte des petits accidents locaux, (défauts superficiels du solide, poussières) qui peuvent être une source d'erreurs importantes dans les autres méthodes.

D. COMPARAISON DES TROIS METHODES -

Au point de vue de la précision de leurs résultats, les diverses méthodes de mesure de l'angle de raccordement peuvent être comparées de la façon suivante (tableau VII).

TABEAU VII

Méthode	Caractéristiques de la méthode	Erreur sur la mesure d'un angle de :		
		15°	21°	110°
Photographique	Angle mesuré avec un rapporteur	$\pm 30'$	$\pm 30'$	$\pm 30'$
Optique	Visées sur une goutte avec un microscope :			
	a) gouttes de diam.: 0,5 mm	$\pm 30'$	$\pm 30'$	
	b) gouttes de diam.: 1 mm	$\pm 15'$	$\pm 15'$	
Sphère	Sphère de diamètre: 79,34 mm. Cathétomètre au 1/100 mm. Correction de température	$\pm 5'$	$\pm 3'30''$	$\pm 1'30''$
ABLETT	Cylindre diamètre = 79,6 mm Cathétomètre au 1/10 mm.			$\pm 5'$
YARNOLD	Bille de $\phi = 1$ cm. Mesures par pesées	$\pm 30'$	$\pm 30'$	
HARKINS	Plaque inclinée	$\pm 12'$	$\pm 12'$	$\pm 12'$

E. CHOIX DU LIQUIDE -

Au début de notre travail, nous avons employé le glycérol. Mais ce produit est très hygroscopique, de sorte que ses caractéristiques physiques demeurent difficilement constantes.

Après une longue série d'essais, nous avons finalement arrêté notre choix sur le phosphate de tricrésyle, dont la tension de vapeur est extrêmement basse. Le produit utilisé est composé principalement des isomères méta et para. Son point d'ébullition est de 420-430° sous 760 m/m de Hg. Les tensions de vapeur du m- et du p- phosphate de tricrésyle ont été déterminées avec beaucoup de précision par VERHOECK et MARSHALL (²⁹⁵) entre 80 et 140°C. L'extrapolation graphique de leurs données permet de trouver une tension de vapeur de $1 \cdot 10^{-8}$ mm. de Hg à 20°C pour le méta et à 21°C pour le para.

Ce phosphate de tricrésyle a été redistillé sous vide, après séchage sur SO_4Na_2 anhydre. Un même stock de ce produit a servi à la totalité de nos expériences. Sa densité est :

$$d_{\frac{20}{20}} = 1,2002$$

sa viscosité à 20° :

$$\nu = 1,7180 \text{ CGS}$$

et sa tension superficielle :

$$\gamma = 41.8 \text{ dynes/cm à } 23^\circ 5$$

°
° °

Chapitre 7

PREPARATION des SURFACES

Il est indispensable d'effectuer les mesures d'angles de raccordement sur des solides à surface rigoureusement plane et polie. En effet, la plus petite aspérité, la moindre rayure, perturbent l'étalement du liquide.

Le polissage mécanique, tel qu'on l'utilise en métallographie, présentait pour nous deux inconvénients sérieux. En effet il ne donne qu'un poli relatif, résultant de l'entrecroisement d'innombrables rayures très fines comme on peut l'observer au microscope électronique. De plus la structure de la surface est en général fortement modifiée, par formation de la couche de BEILBY. Aussi avons-nous fait appel au polissage électrolytique, qui obvie très complètement à ces deux difficultés, chaque fois que la possibilité s'en est offerte.

A. POLISSAGE MECANIQUE -

Ce procédé a été appliqué au cuivre, mais nous avons aussi employé des échantillons de verre et de quartz polis.

La surface du métal est d'abord dressée sommairement. On procède ensuite à une série de polissages sur un disque métallique recouvert

de percale et tournant à 2.800 tours/minute : tout d'abord pendant deux heures avec de la poudre d'émeri, puis durant trois heures avec du rouge d'Angleterre, enfin pendant une heure sans abrasif. Toutes ces opérations s'effectuent sous arrosage d'eau, et l'on change de toile entre chacune d'elles. On termine à sec sur de la peau de chamois, en évitant soigneusement tout échauffement du métal. On obtient ainsi un poli excellent, mais le microscope métallographique permet encore d'y déceler quelques rayures.

Par contre, les surfaces de quartz et de verre, polies mécaniquement, se révèlent, même au microscope électronique, d'un poli presque parfait.

Les échantillons polis mécaniquement sont soigneusement nettoyés. Le verre et le quartz sont traités par le mélange sulfo-chromique, à l'ébullition pendant trente minutes. On rince ensuite à l'eau distillée pendant vingt quatre heures, puis à l'eau bidistillée. Les solides métalliques sont lavés à l'alcool éthylique pur à l'ébullition, dans un soxhlet, pendant huit heures.

B. POLISSAGE ELECTROLYTIQUE -

1°- Généralités :

Le polissage électrolytique, découvert par JACQUET (¹⁸¹), consiste à utiliser l'échantillon à polir comme anode dans un électrolyte approprié. Le passage d'un courant convenable provoque une dissolution du métal anodique. Les ions libérés se combinent aux acides présents dans le liquide et engendrent à la surface de l'anode une couche fortement concentrée en sel du métal. Cette couche est relativement résistante. D'autre part sa densité est élevée, elle s'étale donc d'une façon parfaitement égale sur tout le solide. Lorsque cette couche s'est formée sur une anode hérissée d'aspérités, son épaisseur est plus forte au-dessus des creux qu'au-dessus des proéminences. Les atomes métalliques quitteront donc plus facilement les sommets que le fond des irrégularités de la surface : celle-ci tendra progressivement vers un état de poli presque réticulaire.

On a constaté par observation au microscope électronique et par diffraction d'électrons (²⁴⁹) que les surfaces polies par électrolyse ne présentent plus que des ondulations très arrondies, dont l'inclinaison

moyenne par rapport aux plans du réseau est de quelques degrés seulement. La structure du métal est de plus, intégralement respectée (²⁸⁹).

2°- Polissage électrolytique du cuivre :

La cuve d'électrolyse est montée en potentiomètre, un voltmètre sensible donnant la tension entre les électrodes, et un ampèremètre l'intensité dans le circuit. La source de courant est constituée par une batterie d'accumulateurs de 12 V. L'électrolyte est de l'acide ortho-phosphorique de $d = 1,60$ dilué de son volume d'eau distillée. L'échantillon à polir est placé sur un support en cuivre. La cathode est une plaque de cuivre que l'on dispose parallèlement à la surface de l'échantillon, à 20mm. au-dessus d'elle. On enveloppe cette cathode dans un tissu de verre pour éviter la chute de particules de cuivre sur l'échantillon au cours des opérations.

On réalise le polissage optimum lorsque la tension aux bornes de l'électrolyseur est de 1,93 V, ce qui correspond à un courant de 0,54 à 0,59 A. Si la tension s'élève aux environs de 2,1 V, il apparaît des bulles à la surface de l'anode, qui devient rapidement mate.

Le polissage est d'abord très rapide. Mais sa vitesse diminue au fur et à mesure que la couche anodique visqueuse augmente d'épaisseur. Au début, nous procédions à des électrolyses successives, séparées par des lavages de l'échantillon, de façon à obtenir un polissage poussé.

Par la suite, nous avons mis au point une petite variante du procédé qui permet d'obtenir plus rapidement, et en une seule opération, un poli excellent. Nous avons constaté en effet que la couche anodique est plus dense que l'électrolyte. Si on incline l'échantillon à polir d'environ 30° sur l'horizontale, la couche anodique s'écoule lentement et tombe au fond de l'électrolyseur : son épaisseur reste ainsi automatiquement assez faible. Dans ces conditions, on réalise en 3 à 4 heures des surfaces qui, au microscope optique, sous un grossissement de 1800 x, ne laissent apparaître aucun relief. Une observation au microscope électronique, par la méthode de la double réplique, (celluloïd - SiO), et après ombrage à l'or sous faible incidence, a montré seulement l'existence d'ondulations de très faible amplitude.

Quand le degré de poli désiré est atteint, l'échantillon est retiré sous tension de l'électrolyseur et lavé longuement sous un violent courant d'eau, pour bien le débarrasser de la couche anodique. On termine

le rinçage à l'eau distillée et à l'eau bidistillée.

3°- Polissage électrolytique de l'acier inoxydable et de l'aluminium -

Ici l'anode est disposée verticalement et à 45 mm. de la cathode. L'électrolyte répond à la formule :

Anhydride acétique 185 cc.

Acide perchlorique 765 cc.

Eau 50 cc.

Il est agité pendant toute la durée du polissage. Celui-ci s'effectue sous une tension de 27.5 à 30 V, avec une intensité de 0,55 à 0,60 A, ce qui correspond à 3 à 10 A/dm². L'appareil est simplement monté sur une source de courant continu 110 V., en série avec un rhéostat. Le polissage dure à peu près 1 heure dans tous les cas.

C. TRAITEMENT SUPERFICIEL -

Après leur polissage, les solides subissent divers traitements destinés à modifier le film adsorbé à leur surface.

1°- Séchage et dégazage :

Suivant les nécessités de l'expérience, nous avons procédé, soit à des séchages simples, à froid, sous pression normale ou sous vide modéré, en présence de P²O⁵, soit à des séchages poussés à haute température ou sous vide élevé.

a) Les séchages à haute température ont été réalisés dans un four électrique. Les échantillons sont disposés dans un tube de quartz entouré d'une résistance. Tant que la température s'élève, on fait circuler dans l'appareil un courant d'air ou d'azote sec. Lorsque la température désirée est atteinte, on fait le vide dans l'appareil, et on maintient une pression de l'ordre de 10⁻¹ mm de Hg, tout en admettant un lent courant de gaz sec à travers un tube capillaire. On réalise ainsi un léger balayage du four qui favorise le séchage. Après un temps variant de 15 minutes à plusieurs heures, on laisse refroidir en maintenant les mêmes conditions de pression.

b) Lorsqu'il n'est pas possible de chauffer les échantillons, nous avons entrepris le séchage à température ordinaire sous un vide élevé. Les solides sont enfermés dans un ballon de verre, monté par l'intermédiaire d'un rodage sur une pompe moléculaire HOLWECK. Un second rodage réunit au ballon un tube desséchant contenant du P_2O_5 . On laisse tourner la pompe pendant 3 à 8 heures, puis on isole le ballon à l'aide d'une vanne montée sur la pompe; on arrête alors cette dernière. Le séchage dure de 1 à 15 jours; on remet périodiquement la pompe en rotation.

Nous avons essayé de combiner à l'action du vide celle de l'effluve électrique. L'échantillon est placé sur un support métallique relié à la masse. Lorsque le vide est suffisant, on amorce une décharge entre ce support et un point de la paroi du ballon sur lequel on applique un fil de cuivre relié à une bobine de RHUMKORF. Les poussières, ionisées par la décharge, étant précipitées sur le solide, nous avons protégé celui-ci par un petit écran en carton qui ne s'oppose pas au passage de l'effluve.

2°- Saturation :

Le traitement de séchage et de dégazage se combine le plus souvent à une saturation, destinée à former à la surface du solide un film, qui est en général un film de phosphate de tricrésyle.

a) Saturation à chaud :

L'appareil comporte un ballon de 500 cc à large ouverture sur lequel s'adapte par un rodage un tube vertical. Ce tube contient du P_2O_5 déposé sur de la laine de verre; il est relié lui-même à la pompe à vide par l'intermédiaire d'un robinet. Dans le ballon prend place un support en aluminium où l'on dispose les échantillons à saturer. On y introduit enfin quelques gouttes de phosphate de tricrésyle. L'appareil est d'abord chauffé dans un bain de paraffine à une température pouvant aller jusqu'à 220° . On le maintient 30 minutes à cette température, puis on y fait le vide. On laisse alors sous une pression égale à la tension de vapeur du phosphate de tricrésyle, pendant 30 minutes à 3 heures. Finalement on laisse refroidir sous vide, puis on admet lentement de l'air ou tout autre gaz à travers la colonne à dessécher. On veille soigneusement, au

cours de l'opération, à éviter toute condensation à la surface des échantillons.

b) Saturation à froid :

On opère ici sous un vide de 10^{-3} à 10^{-5} mm. de Hg. Le séchage, le dégazage et la saturation se font successivement dans le même appareil. Celui-ci comporte : (figure 17)

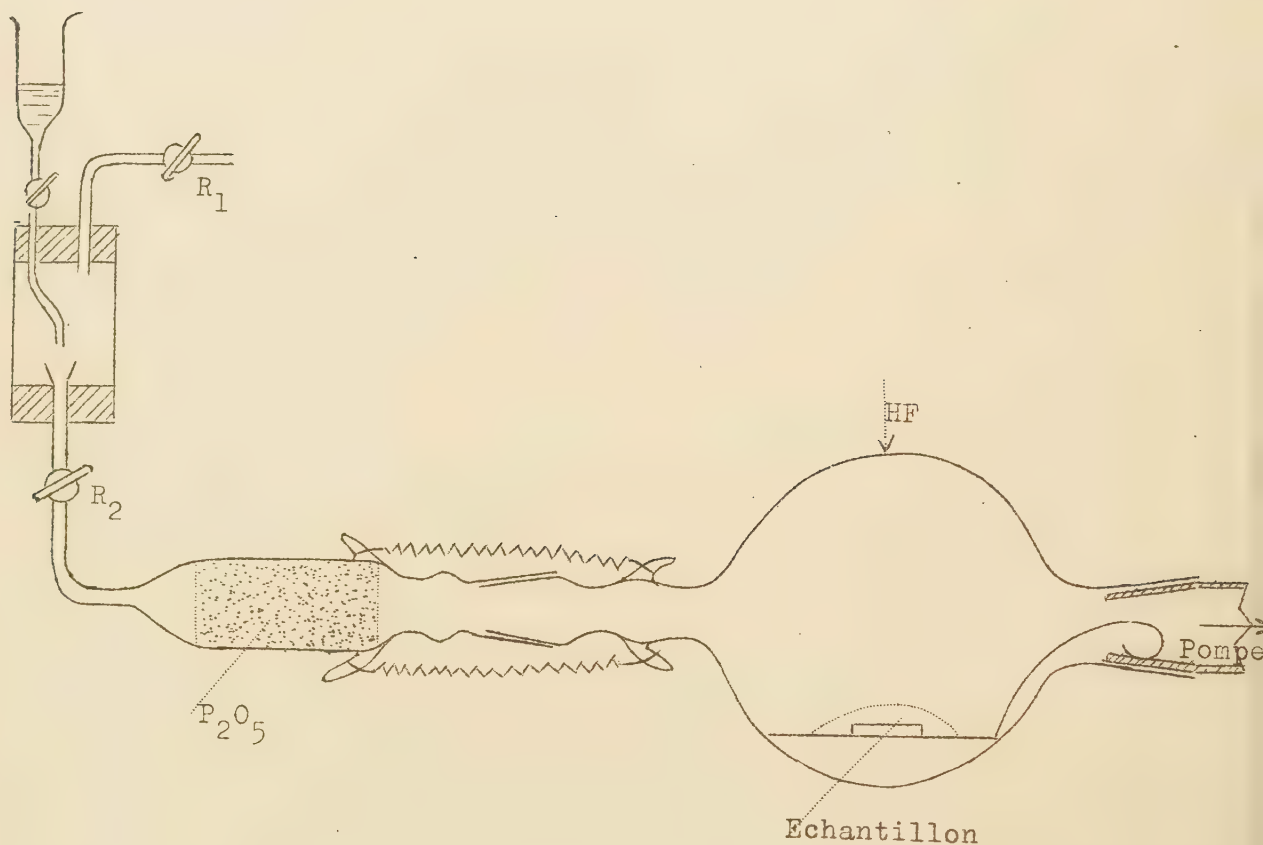


Figure - 17

- un groupe de pompage (pompe à palette suivie d'une pompe moléculaire HOLWEG),
- une vanne en bronze montée sur la pompe moléculaire, portant une jauge à vide.

- un ballon de 500 cc. environ fixé sur la vanne de la pompe grâce à un rodage; ce ballon contient le support sur lequel on dispose l'échantillon à traiter recouvert d'un écran.

- un tube desséchant relié au ballon par un rodage. Ce tube, qui contient du P_2O_5 , se prolonge par une tubulure verticale munie d'un robinet à vide R_2 .

- une chambre cylindrique où débouche cette tubulure.

Par le haut de cette chambre pénètrent un tube d'arrivée de gaz muni d'un robinet R_1 et le tube capillaire d'une petite burette.

L'appareil étant monté, on y fait un vide modéré, puis on admet un gaz sec par le robinet R_1 . On recommence ainsi plusieurs fois, de façon à remplir tout le système du gaz considéré. On abaisse alors la pression au-dessous de 10^{-3} mm. de Hg. On laisse ainsi le solide se sécher et se dégazer. Eventuellement le traitement est complété par une décharge électrique.

Après 1 à 10 jours, on fait tomber deux ou trois gouttes du phosphate de tricrésyle contenu dans la burette dans la tubulure verticale. On ouvre très légèrement le robinet R_2 . Il pénètre ainsi une faible quantité de liquide dans l'appareil, sans perturbation du vide. Les vapeurs du liquide se répandent dans tout le système et la saturation peut se poursuivre ainsi pendant plusieurs jours.

On remarquera que la saturation à chaud est pratiquée sous une pression égale à la pression de vapeur du phosphate de tricrésyle, tandis que la saturation à froid ne peut dépasser un vide de 10^{-5} mm de Hg, la tension de vapeur du liquide étant dans ces conditions de 1.10^{-8} mm. de Hg. La durée du premier mode de traitement est limitée à quelques heures, tandis que le second peut être poursuivi pendant un certain nombre de jours.

Dans tout ce qui suit, les solides seront désignés par un indice renvoyant au Tableau récapitulatif des caractéristiques des solides employés, placé à la fin du texte.

RESULTATS OBTENUS PAR LA MESURE DE L'ANGLE DE RACCORDEMENT

Nos données expérimentales sont restées longtemps d'une interprétation difficile, car de nombreux facteurs agissent simultanément et modifient la valeur de l'angle de raccordement.

Dans tout ce qui suit, sauf exceptions signalées entre parenthèses, les mesures se rapportent au phosphate de tricrésyle.

A. FACTEURS SEMBLANT INFLUER SUR LA VALEUR DE L'ANGLE DE RACCORDEMENT

Nos premières séries de mesures nous ont permis de constater que les valeurs des angles de raccordement présentent des anomalies et des différences entre elles, qui excèdent très largement les limites de l'erreur expérimentale. Parmi les facteurs dont l'action peut être envisagée, nous distinguerons :

1°- Influence du temps :

Jusqu'à présent, tous les travaux relatifs à l'adhésion des systèmes solide-liquide avaient utilisé l'eau, ou dans quelques cas certains liquides organiques de faible viscosité et de tension de vapeur élevée. Les expériences étaient donc nécessairement de courte durée. Le liquide et l'appareillage que nous avons employés nous ont permis, au cours d'essais prolongés, de constater l'influence considérable du facteur temps sur la valeur de l'angle θ . Dans la presque totalité des cas, les gouttes de phosphate de tricrésyle déposées sur un solide plan horizontal s'étaient progressivement : l'angle de raccordement diminue, assez vite au début, puis de plus en plus lentement pour tendre asymptotiquement vers une valeur stable. Cette décroissance varie, suivant les cas, de quelques degrés à plusieurs dizaines de degrés. On le remarque aussi bien sur des métaux tels que le cuivre, l'aluminium, l'acier inoxydable, que sur le verre, le quartz ou le spath, aussi bien sur des surfaces hautement polies que sur des surfaces relativement rugueuses. (Tableau 8).

Nous étudierons plus spécialement ce phénomène au paragraphe B.

TABLEAU 8

Evolution de l'angle de raccordement en fonction du temps sur diverses surfaces

Solide	Cuivre	Cuivre	Cuivre	Alumi- nium	Acier Inox	Quartz	Verre	Spath
Numéro de l'échantillon	C ₉	C ₇	C ₁₂	Al ₂	Ac ₁	Q ₃	V ₂	S ₁
Nature de la surface	Polie élec- trolyt.	Polie mécani- qt.	Evaporé sous vide	Polie élec- trolyt.	Polie élec- trolyt.	Polie mécani- qt.	Polie mécani- qt.	Clivée
Temps écoulé à partir de la dépositi- on de la goutte	θ°	θ°	θ°	θ°	θ°	θ°	θ°	θ°
3 minutes	37,25	38,40	57,50	41,05	28,35	38,00	16,05	58,50
10 "	37,10	38,30	57,35	40,55	27,35	37,10	14,20	58,40
1 jour	31,45	30,10	48,15	39,00		31,50		28,25
2 "	30,35	28,05		38,20	23,00	30,25		27,30
3 "	29,25		43,55		22,10		13,30	26,55
4 "					22,05			
5 "				37,30				
6 "						27,45		26,20
7 "	26,25						13,30	
8 "	25,30							
9 "								
10 "			40,00			26,10		
11 "	24,25							25,55
12 "				33,10				
13 "						25,45		
14 "	24,00		39,05			25,15		25,45
15 "								
16 "	23,50				19,05			
17 "								
18 "								
19 "								
20 "						25,05		
21 "	23,30							
22 "								
23 "								
24 "		27,20						

2°- Influence du volume des gouttes :

Au début de nos recherches, nous avons tenté de rattacher à ce facteur les variations constatées de l'angle de raccordement. Le volume de la calotte sphérique, supposée parfaite, est donné par :

$$V = \frac{\pi}{6} (h^3 + 3 hx^2)$$

x et h étant respectivement le rayon et la hauteur de la calotte.

Il nous a été impossible de tirer une règle générale des nombreux essais que nous avons entrepris : dans la plupart des cas, l'angle croît légèrement avec le volume de la goutte, mais la courbe angle de raccordement - volume des gouttes n'est pas régulière. Dans quelques cas particuliers l'angle semble au contraire décroître lorsque le volume augmente. Il est cependant un fait notable : quand l'angle de raccordement évolue dans le temps, la courbe représentant les valeurs de l'angle en fonction du volume des gouttes à un instant donné ne se déplace pas parallèlement à elle-même au cours du temps. Après un délai assez long (10 à 15 jours) les angles les plus grands ont diminué davantage que les angles les plus petits, de sorte que l'on tend vers une limite correspondant à une valeur unique de l'angle θ indépendante du facteur volume de la goutte.

Cette remarque est à rapprocher du fait que sur les surfaces où l'évolution de l'angle est rapide, l'angle est indépendant du volume.

3°- Influence des conditions de formation de la goutte :

Nous avons examiné l'influence de la vitesse avec laquelle la goutte se forme à la surface du solide sur la valeur de l'angle de raccordement. Des gouttes de volumes très voisins sont engendrées sur une même surface à l'aide de capillaires plus ou moins fins; la durée de l'opération varie ainsi de 5 minutes à plus d'une heure. Toutes ces gouttes ont présenté des angles de raccordement à peu près égaux.

4°- Influence du type de la surface solide :

Le relief, la structure et la polarité de la surface peuvent agir séparément ou simultanément sur la forme de la goutte déposée sur elle.

Nous avons comparé, dans le cas du cuivre, trois types de surfaces obtenues :

- a) par attaque à NO_3H (C_7)
- b) par polissage mécanique (C_8)
- c) par polissage électrolytique (C_{10})

Les résultats moyens sont les suivants (avec le glycérol) :

- a) cuivre attaqué à NO_3H $\theta = 77^\circ 15'$
- b) cuivre poli mécaniquement $\theta = 70^\circ 50'$
- c) cuivre poli électrolytiquement... $\theta = 71^\circ 35'$

Les écarts maximum par rapport à ces valeurs moyennes sont :

- a) $-4^\circ 5'$ $+ 3^\circ 5'$
- b) $-2^\circ 5'$ $+ 3^\circ 5'$
- c) $-2^\circ 25'$ $+ 3^\circ 0'$

Ces résultats conduisent aux remarques suivantes :

- Les angles θ sur les deux types de surfaces polies sont très voisins; au contraire les angles sur cuivre poli électrolytiquement et sur cuivre attaqué à NO_3H (tous deux de structure cristalline non perturbée, mais différents par le relief superficiel) sont nettement séparés. La rugosité tend donc ici à augmenter l'angle de contact, contrairement à la théorie de WENZEL (³⁰¹).

- Les résultats sont plus dispersés sur une surface rugueuse que sur un solide bien poli.

L'incidence de la polarité superficielle peut aussi être mise en évidence. Nous avons étudié dans ce but des surfaces de paraffine obtenues en laissant tomber des gouttes de ce produit fondu sur une plaque de verre froide humectée d'eau. Nous utilisons, soit de la paraffine pure, soit des mélanges de paraffine et de pentachlorobiphényle, en proportions variables. Les angles θ , mesurés au bout d'une heure, sont les suivants (avec le glycérol)

% de pentachlorobiphényle	θ
0	$83^\circ 10'$
1	$82^\circ 45'$
2	$81^\circ 35'$
3	$78^\circ 20'$
4	$74^\circ 35'$
6	$74^\circ 15'$
8,23	$73^\circ 25'$

Comme on pouvait s'y attendre, l'accroissement de la polarité superficielle augmente l'énergie attractive du solide.

5°- Influence des vibrations -

Notre appareillage est, en principe, isolé des vibrations du sol. Nous avons cependant voulu examiner si l'évolution de l'angle de contact n'était pas conditionnée par ce facteur. A cette fin, la cellule de mesure contenant un solide sur lequel, 15 jours auparavant, avaient été déposées des gouttes, est fixée sur un diapason électrique. Après 1,2,3 et 4 heures de fonctionnement, les vibrations étant soit parallèles, soit perpendiculaires à la surface du solide, on ne constate aucune modification de la valeur de θ .

6°- Influence de l'adsorption à la surface du solide :

Nous venons d'envisager les différents facteurs auxquels on pourrait à priori attribuer une influence sur la forme des gouttes. Aucun d'entre eux ne peut constituer la cause principale des divers phénomènes observés.

Mais au cours de ces expériences nous avons été amenés à une observation intéressante : lorsqu'on dépose, à une semaine d'intervalle, deux séries de gouttes de phosphate de tricrésyle sur une même surface de cuivre, par exemple, on observe des écarts très nets entre ces deux séries. L'angle de raccordement moyen augmente d'une série à l'autre, tandis que l'amplitude de l'évolution décroît (Tableau 9).

La différence entre les deux séries successives ne peut s'expliquer que par une modification lente de la couche adsorbée à la surface du cuivre; le solide, placé ici dans l'azote pur et sec, ne peut en effet subir aucune oxydation.

Ainsi les couches adsorbées à la surface du solide constituent le facteur primordial qui détermine non seulement la valeur de l'angle de raccordement, mais aussi ses variations en fonction du temps. C'est pourquoi nous en avons entrepris l'étude approfondie, en nous penchant plus spécialement sur la question de l'évolution de l'angle de raccordement.

Tableau 9

Cuivre C ₁₃			Cuivre C ₁₄		
Temps	θ moyen de la 1 ^o série	θ moyen de la 2 ^o série	Temps	θ moyen de la 1 ^o série	θ moyen de la 2 ^o série
3 min	21°25'	23,30	3 min.	20°45'	22,05
10 "	21°10'	23,00	10 min.	20°25'	21,45
1 j.	17°15'	21,20	1 j.	19°00	
4 j.		20,15	2 j.		19,40
5 j.	16°00'		3 j.		19,30
7 j.	15°55'		4 j.	18°15'	
			6 j.	18°10'	

B. ETUDE DETAILLEE DU PHENOMENE D'EVOLUTION DE L'ANGLE DE RACCORDEMENT EN FONCTION DU TEMPS (55-57).

Ce phénomène nous a paru digne d'être étudié systématiquement. On en trouve en effet rarement mention dans la littérature, et d'une façon toujours occasionnelle.

A côté d'une remarque relative au cas particulier des stérols (¹⁸⁸), BARTELL et CARDWELL ont signalé un phénomène d'évolution pour des systèmes solide-liquide organique-eau (³¹), et solide-solution aqueuse de liquide organique-air (³²), dans le cas de gouttes et de bulles. Ils ont exposé, pour rendre compte de ces phénomènes, leur théorie de la couche condensée du liquide organique adsorbée par le solide, que nous avons exposée précédemment (p. 55). La désorption lente de cette couche par l'eau (et inversement la désorption plus rapide de la couche d'eau adsorbée, par le liquide organique) expliquerait la variation de la valeur de θ . BARTELL et MERILL ont obtenu des résultats analogues par la méthode du tube capillaire (³⁸). Enfin YARNOLD (³¹¹) a remarqué que l'angle θ_R du système paraffine-eau décroît nettement en fonction de la durée d'immersion du solide : il explique ce fait en supposant que l'eau entraîne la désorption progressive du film d'air adsorbé par le solide.

On voit donc que les rares auteurs qui ont envisagé le problème de l'évolution de l'angle de raccordement en ont attribué l'origine à un

déséquilibre entre le liquide et le film adsorbé à la surface du solide. Aucun d'eux cependant n'a étudié systématiquement ce problème.

1°- Aspect du phénomène :

Au cours d'un grand nombre d'expériences relatives au même liquide (phosphate de tricrésyle) nous avons constaté que l'évolution de l'angle de raccordement, bien que d'amplitude très variable suivant la surface étudiée, présente à peu près toujours la même allure. La décroissance de l'angle, très rapide au cours des premières heures, s'atténue rapidement; la valeur de θ tend ensuite presque asymptotiquement vers un palier, qui est atteint après un délai pouvant approcher d'un mois. (figure 18).

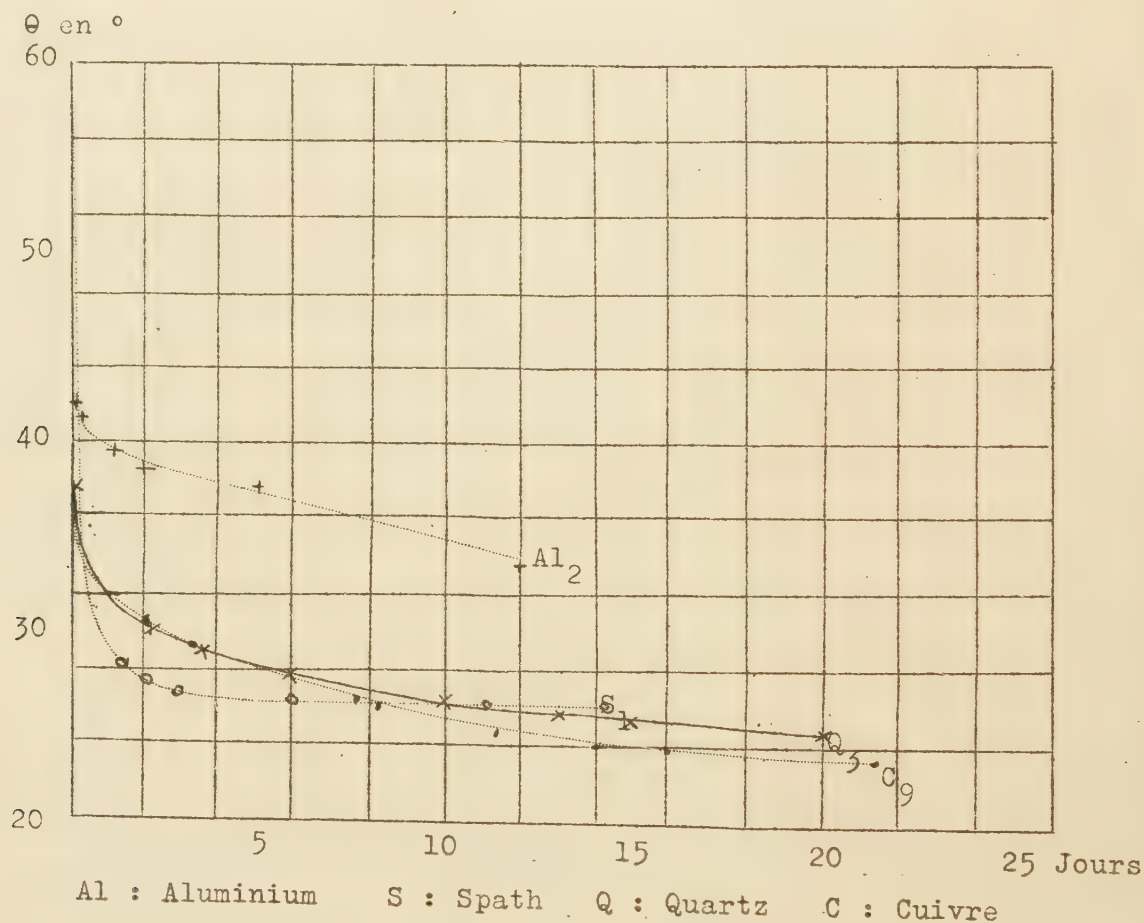


Figure - 18

Cette évolution est indépendante du volume des gouttes, comme le montrent les mesures effectuées sur un cuivre poli par électrolyse (C_1) (Tableau 10).

Tableau 10

Rayon de la calotte sphérique en mm.-	Angle θ mesuré au bout de :				
	3 min.	10 min.	2 jours	4 jours	7 jours
0.341	42°10'	41.35	27.10	24.50	24.05
0.323	43.10	43.05	27.30	25.10	24.20
0.325	43.10	42.55	27.00	25.30	24.40
0.362	42.45	42.45	27.30	25.10	24.40
0.431	43.10	42.30	27.00	24.25	23.50
0.395	42.45	42.30	27.15	25.00	24.10
0.392	42.55	42.55	28.00	25.25	24.55
0.319	43.00	42.35	27.15	25.55	24.45
0.357	43.05	42.30	26.45	25.30	24.35
0.354	42.45	42.45	26.00	24.25	23.50
0.429	41.55	41.55	27.40	25.30	24.55
0.440	42.35	42.30	26.35	25.00	24.30
0.339	43.00	42.55	27.20	25.10	24.25
0.299	42.35	42.35	26.30	24.25	24.00
0.328	42.25	42.20	26.20	24.15	23.55

Nous avons remarqué au cours d'essais très prolongés, que le palier dessiné par la courbe des variations de θ en fonction du temps est très légèrement incliné, comme le montre le tableau 11. A première vue, une évolution aussi prolongée paraît surprenante. Nous l'avons d'abord attribuée aux variations de la température du laboratoire, créant une série de dilatations et de contractions différentes du solide et du liquide. Mais, comme nous le verrons par la suite, nous avons pu obtenir des angles rigoureusement stables dans le temps. Il faut donc admettre que l'établissement d'un état d'équilibre entre la goutte et le solide sous-jacent peut s'étendre sur une très longue période de temps, comportant des variations extrêmement limitées des diverses phases en présence.

Tableau 11

Mesure effectuée après	Quartz (Q ₁)	Cuivre (C ₅)
3 min.	33°25'	34,35
1 jour	27,00	31,30
2 "	26,20	
3 "		31,00
4 "	24,50	
6 "		30,55
8 "		30,25
9 "	23,40	30,00
10 "		29,55
11 "	23,20	29,55
13 "		29,50
18 "	22,40	
21 "		29,45
22 "		29,25
23 "	21,00	
27 "	20,40	
29 "	20,30	
33 "	20,10	
41 "	19,00	
47 "	18,45	
49 "		28,15
93 "		25,25
113 "		24,20
122 "	16,00	

2°- Influence de la pesanteur sur l'évolution :

On peut trouver à priori plusieurs explications pour l'évolution de l'angle de raccordement. La plus simple et la plus logique consiste à supposer que l'étalement du liquide à la surface du solide est dû à la seule action de la gravité : le phénomène serait fortement ralen-

ti par la viscosité importante du phosphate de tricrésyle employé.

Nous avons cherché à contrôler cette hypothèse expérimentale-ment. Dans ce but, nous avons remplacé le système solide-liquide servant à nos mesures sur les gouttes par un système inverse. Au lieu d'amener une sphère de liquide au contact du plan de la surface d'un solide, nous enfonçons une sphère solide à travers la surface plane du liquide, selon le dispositif que nous avons décrit au chapitre 6, paragraphe C. Dans un tel système l'évolution ne se produira plus si elle ne dépend réellement que de la gravité; dans le cas contraire, elle devra se manifester contre cette force, le niveau du liquide s'élevant au fur et à mesure que θ diminue.

Plusieurs séries d'essais, dans des conditions différentes, avec une sphère d'acier poli et du phosphate de tricrésyle ont démontré que la pesanteur n'est pas la cause de l'évolution de l'angle de raccordement (Tableau 12).

TABEAU 12

1° Série				2° Série			
Temps	Hauteur mesurée en cm.	cos. θ	θ	Temps	Hauteur mesurée en cm.	cos. θ	θ
0	7.648	0.9278	21°54'	0	7.486	0.8870	27°30'
10 min	7.674	0.9352	20°45'	12 min	7.502	0.8911	26.59
22 "	7.682	0.9364	20.33	24 "	7.511	0.8933	26.42
31 "	7.688	0.9379	20.18	35 "	7.517	0.8949	26.30
39 "	7.692	0.9389	20.8	2 h.45	7.528	0.8976	26.9
47 "	7.694	0.9394	20.3	1 j.	7.545	0.9019	25.35
54 "	7.697	0.9402	19.55	2 "	7.559	0.9054	25.7
21 h.	7.725	0.9473	18.40	4 "	7.571	0.9085	24.42
3 j.	7.746	0.9526	17.41	6 "	7.575	0.9095	24.34
4 j.	7.754	0.9546	17.21	14 j	7.587	0.9123	24.10
5 j.	7.765	0.9573	16.50				
6 j.	7.778	0.9606	16.5				
7 j.	7.790	0.9636	15.30				

Si l'on compare l'évolution de l'angle de raccordement du système acier inoxyidable poli-phosphate de tricrésyle, déterminée d'une part selon la méthode de la goutte, d'autre part selon celle de la sphère, on constate une assez nette différence (figure 19). Il est manifeste que l'action de la pesanteur freine légèrement l'ascension du liquide le long de la sphère d'acier partiellement immergée. On pourrait éventuellement

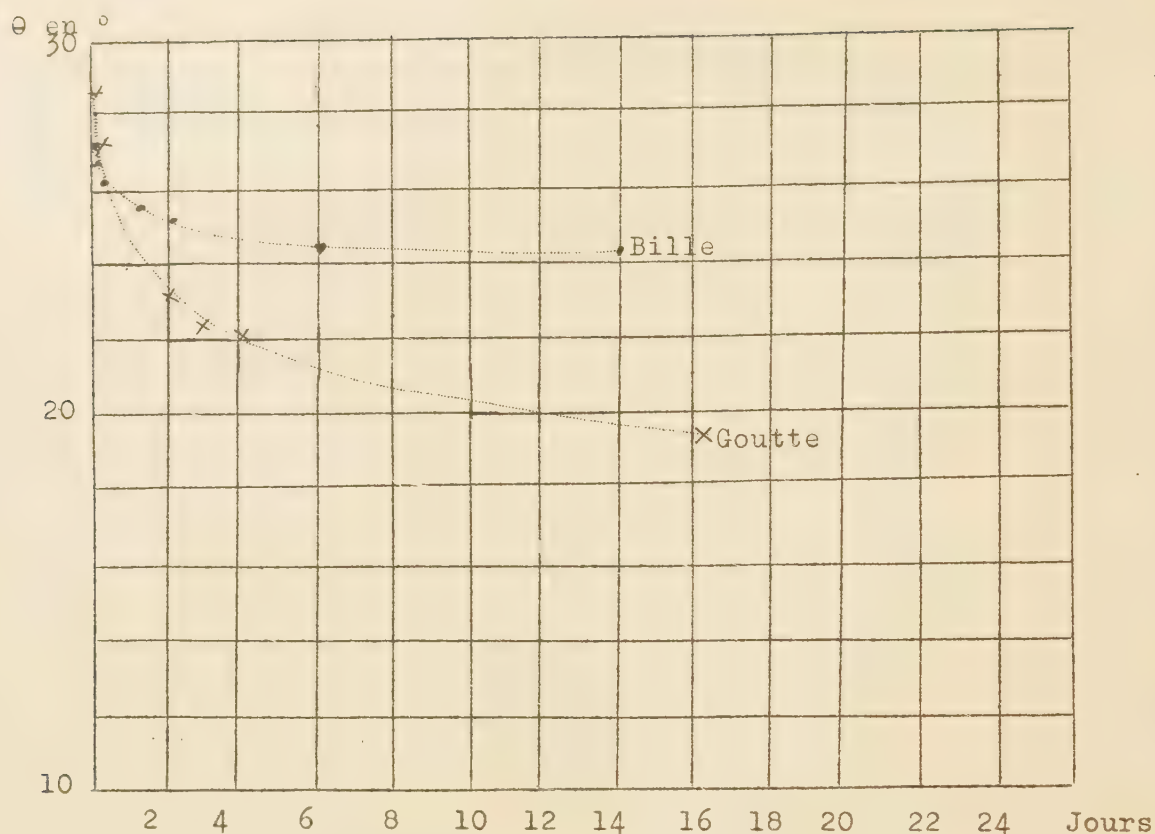


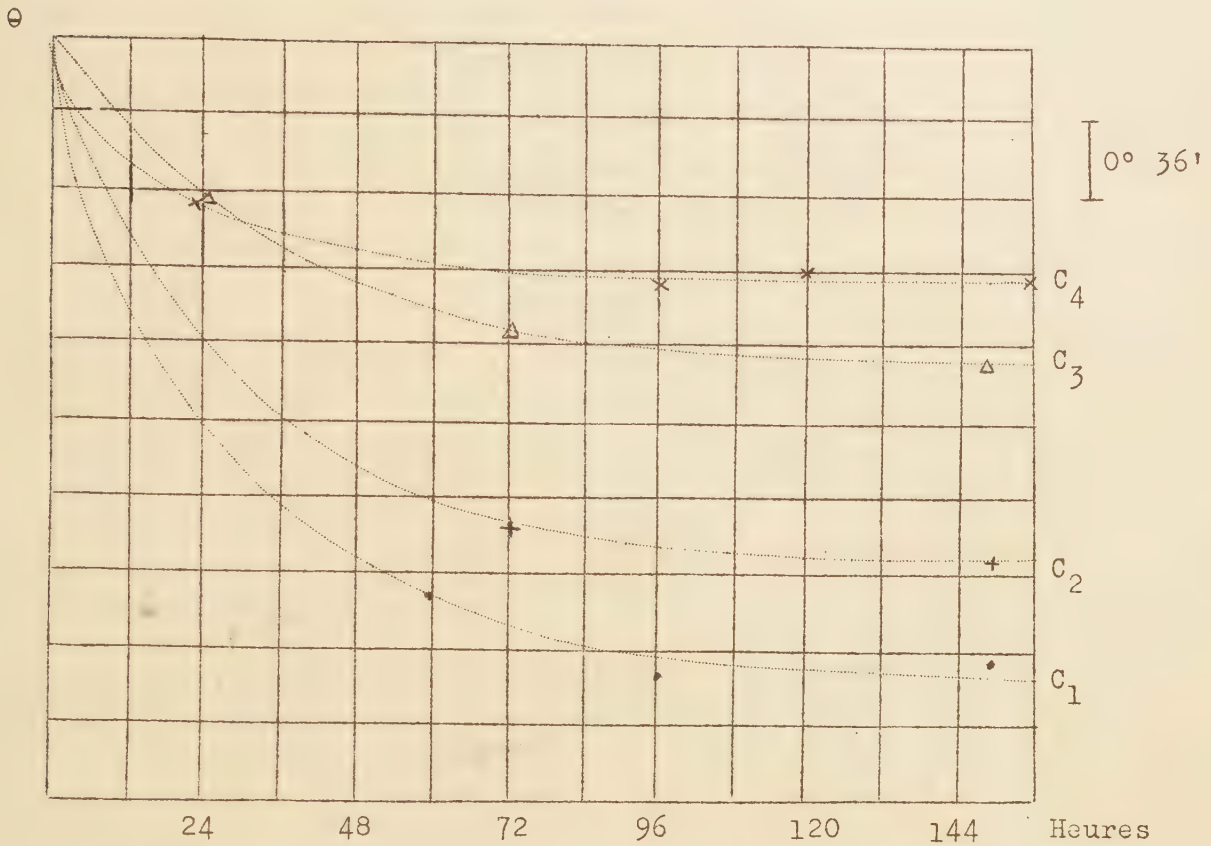
Figure - 19

supposer qu'en sens inverse la pesanteur accentue l'évolution de l'angle de raccordement d'une goutte; mais l'existence d'angles ne présentant aucune évolution, dont nous traiterons plus loin, s'oppose à cette hypothèse. La différence observée provient sans doute du fait que, dans la méthode de la sphère, le solide ne peut être maintenu dans une atmosphère strictement contrôlée.

3°- Rapports entre le phénomène d'évolution et l'état de saturation de la surface solide :

Comme nous l'avons déjà indiqué, nous avons mis au point diverses techniques de traitement superficiel des solides. En particulier nous avons cherché à les mettre en contact, dans diverses conditions, avec les vapeurs du liquide destiné à être déposé en gouttes sur eux. Dans ces expériences nous avons, par exemple, exposé pendant des durées variables des échantillons de cuivre, polis ensemble par électrolyse, aux vapeurs de phosphate de tricrésyle sous vide élevé et à tempéra-

ture ordinaire. La figure 20 montre les évolutions des angles de raccor-
dements moyens (arbitrairement ramenées à une même origine) sur 4 types



- C₁ : Non traité
 C₂ : Traité 1 heure sous 0,1 mm de Hg
 C₃ : Traité 8 jours sous 0,1 mm de Hg
 C₄ : Traité 1 jour sous 10⁻⁴ mm de Hg

Figure - 20

de surfaces :

- C₁ : Surface non traitée (saturée d'azote pendant deux mois à pression ordinaire),
 C₂ : Surface traitée 1 heure sous vide de 0.1 mm. de Hg.
 C₃ : Surface traitée 8 jours sous vide de 0.1 mm. de Hg.
 C₄ : Surface traitée 1 jour sous 10⁻⁴ mm. de Hg.

On constate que l'amplitude de l'évolution diminue lorsque croît l'importance de la couche adsorbée à la surface du cuivre.

Il est donc possible d'affirmer que l'évolution dépend étroitement des phénomènes d'adsorption : en gros, elle traduit l'existence d'un déséquilibre entre le liquide de la goutte et le solide sous-jacent. On peut alors se demander dans quelles conditions il serait possible de supprimer totalement cette décroissance de l'angle de raccordement en fonction du temps. Il conviendrait, pour cela, de réaliser l'équilibre entre le film superficiel du solide et le liquide avant la déposition de la goutte. Nous avons donc cherché à augmenter progressivement l'importance de la couche adsorbée à la surface du solide. Mais la tension de vapeur du phosphate de tricrésyle est si faible que, même sous les vides de 10^{-4} à 10^{-5} mm. de Hg que nous avons réalisés, la formation du film adsorbé est très lente et toujours incomplète. Une durée de saturation de 17 jours réduit assez peu l'amplitude de l'évolution (tableau 13).

TABLEAU 13

Temps	Cuivre séché sur $P_2O_5 - C_9$		Cuivre saturé 17 jours. C_6	
	θ	Amplitude de l'évolution	θ	Amplitude de l'évolution
3 min.	37°25'	0	40°10'	0
10 "	37.10	15'	40.00	10'
1 jour	31.45	5°40'	37,25	2°45'
2 "	30.35	6.50	37.10	3.00
3 "	29.25	8.00		
4 "			36.40	3.30
5 "			36.10	4.00
6 "			35.25	4.45
7 "	26,25	11.00	35.00	5.10
8 "	25.30	11.55		
9 "			34.45	5.25
11 "	24.25	13.00		
12 "			34.40	5.30
16 "	23.50	13.35		
21 "	23.30	13.55		
35 "			30.15	9.55
36 "	22.40	14.45		

Puisque les très basses pressions seules s'avéraient insuffisantes, il était nécessaire de chercher à combiner l'action du vide à celle d'une élévation de température. Nous avons ainsi procédé à un cer-

tain nombre d'essais de saturation, à des températures de 175 à 220°C, et sous des pressions correspondant à la tension de vapeur du phosphate de tricrésyle (environ 3 mm. de Hg à 220° et 10^{-1} mm. de Hg à 175°). Il a fallu renoncer ici à l'emploi du cuivre, trop facilement oxydable : nous avons utilisé le verre, le quartz et l'aluminium. Dans les deux premiers cas, nous avons réussi à annuler complètement l'évolution de l'angle de raccordement; avec le métal, par contre, la décroissance de θ dans le temps a été seulement très diminuée (tableau 14).

TABLEAU 14

Mesure de θ effectuée au bout de	Quartz		Verre		Aluminium	
	Non saturé Q_1	Saturé 1 ^h à 175°. Q_4	Non saturé V_3	Saturé 1 ^h à 175°. V_1	Non saturé Al_2	Saturé 1 h à 175°. Al_1
3 min.	33°25'	30.35	34.10	30.25	41.05	28.20
10 "	31.55	30.30	31.50	30.25	40.55	28.15
1 jour	27.00	30.30	26.55	30.20	39.00	
2 "	26.20	30.35	26.00		38.20	
3 "				30.30		
4 "	24.50					27.40
5 "			24.15		37.30	
9 "	23.40	30.25				
10 "						
11 "	23.20					
12 "					33.10	
18 "	22.40					27.50

Il existe donc certains systèmes solide -liquide, pour lesquels l'angle de raccordement ne présente aucune évolution dans le temps. Cette constatation revêt une grande importance à divers points de vue :

a) elle démontre que l'évolution de l'angle de raccordement est directement liée à la formation et à la modification d'une couche adsorbée sous le liquide de la goutte;

b) elle offre la possibilité de déterminer le degré de saturation minimum nécessaire pour que la surface solide se trouve en équilibre avec le liquide déposé sur elle.

4°- Relation entre l'état d'adsorption du solide et les divers facteurs qui semblent influencer sur l'angle de raccordement :

Nous avons envisagé plus haut les différents facteurs qui ont une influence apparente sur l'angle de raccordement. Nous avons tout d'abord constaté une évolution du profil de la goutte au cours du temps. Nous venons de démontrer quelle est la cause de cette variation: elle n'est pas fonction du temps, mais bien de l'état de saturation superficielle du solide en contact avec le liquide. L'équilibre des forces en présence à l'interface subit ainsi une lente modification.

Le volume de la goutte nous a paru conditionner aussi, quoique sans relation précise, la valeur de l'angle θ . Mais la réalisation de surfaces saturées, sur lesquelles les gouttes sont rigoureusement stables, nous a permis de constater que l'angle de raccordement est alors indépendant du volume du liquide (Tableau 15).

TABLEAU 15

	Verre V_1					Quartz Q_4				
Rayon de la goutte en mm. (rayon de la calotte sphérique)	0.702	0.650	0.591	0.512	0.493	0.683	0.592	0.519	0.479	0.458
θ	29°45'	30.15	30.45	31.00	29.50	30.5	30.35	30.20	30.50	31.15

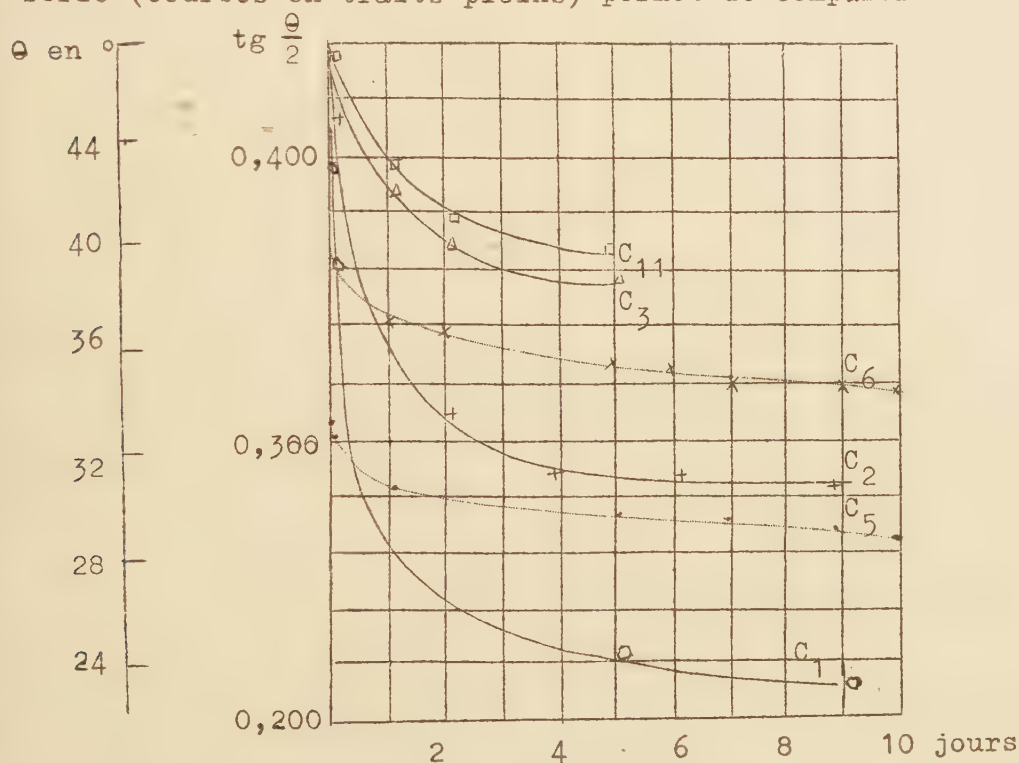
C. ETUDE DES DIVERSES VALEURS DE L'ANGLE DE RACCORDEMENT -

1°- Diversité des courbes d'évolution :

Nous avons étudié, dans le paragraphe précédent, le rôle que joue le film adsorbé à la surface du solide dans l'évolution de l'angle de raccordement en fonction du temps, et montré que l'évolution cesse sur une surface préalablement saturée des vapeurs du liquide utilisé. Nous allons maintenant examiner un second aspect de ce phénomène.

Considérons un certain nombre d'échantillons de cuivre, tous identiques, et dont la surface a été polie par électrolyse dans des conditions standard. Nous soumettons ces échantillons à divers traitements de saturation superficielle, soit sous vide modéré (1 à 0, 1 mm. de Hg), soit sous vide élevé (10^{-4} à 10^{-5} mm. de Hg). Nous déposons enfin des gouttes de phosphate de tricrésyle sur ces divers surfaces, et nous mesurons les angles de raccords obtenus.

Nous constatons alors que l'amplitude de l'évolution décroît en fonction du degré d'adsorption du solide, comme nous l'avons déjà indiqué. Mais en outre, nous observons que la valeur de l'angle de raccordement est d'autant plus élevée que le degré de saturation de la surface est plus grand. La figure 21 montre les diverses courbes d'évolution obtenues sur des échantillons de cuivre. La première série (courbes en traits pleins) permet de comparer :



- C₁ : Surface non saturée
- C₂ : Surface saturée 1 heure
- C₃ : Surface saturée 8 jours
- C₁₁ : Surface saturée 1 mois à pression normale
- C₅ : Surface séchée sous vide élevé
- C₆ : Surface saturée 17 jours sous vide élevé

Figure - 21

:

- C_1 : surface non saturée,
- C_2 : surface saturée 1 heure sous vide modéré
- C_3 : surface saturée 8 jours sous vide modéré
- C_{11} : conservé un mois à pression normale en présence de phosphate de tricrésyle.

On remarquera que si la valeur de l'angle mesuré aussitôt après la déposition de la goutte subit seulement une faible modification, la valeur du palier vers lequel tend chacune des courbes d'évolution s'accroît nettement en fonction de l'épaisseur du film adsorbé.

La deuxième série (traits en pointillés) établit la différence entre :

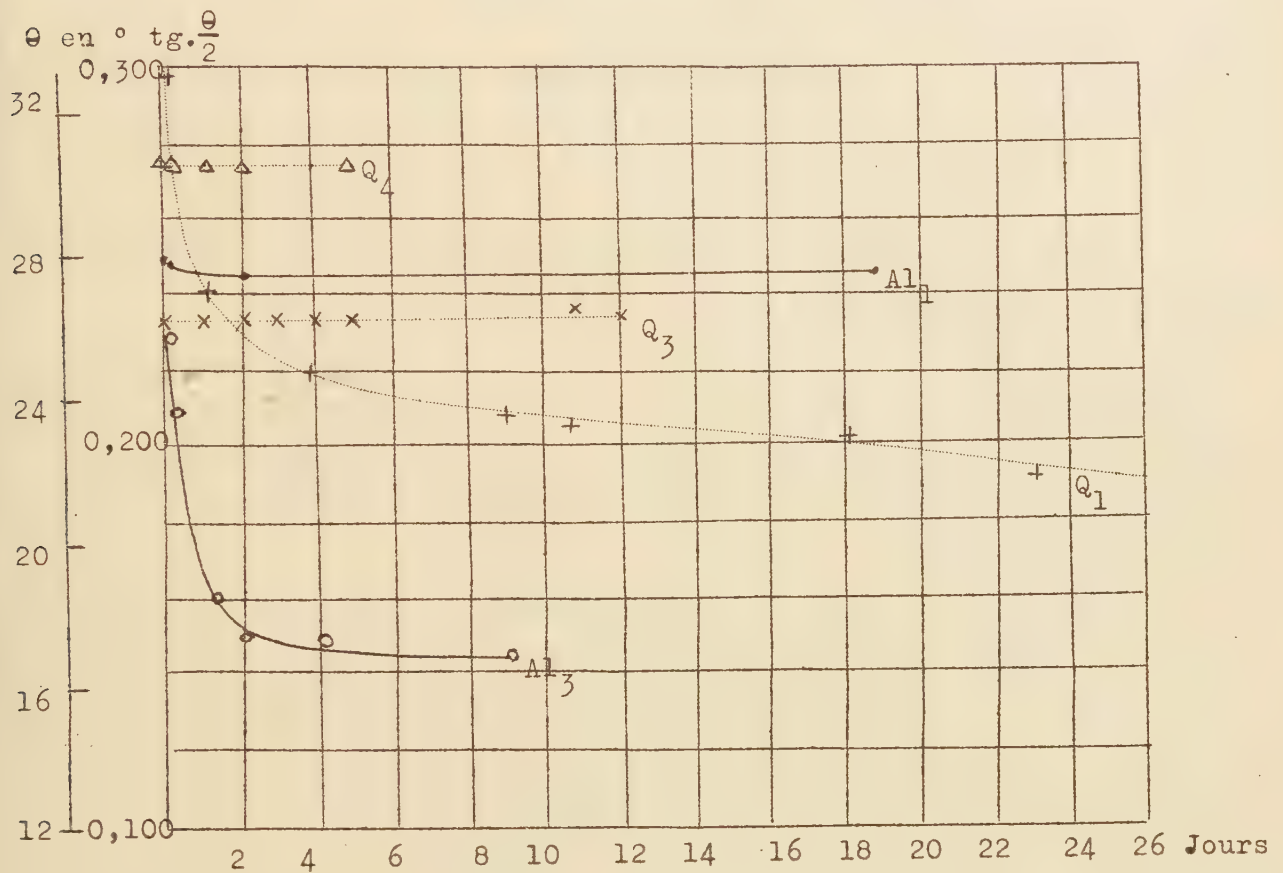
- C_5 : séché sous vide élevé (10^{-4} à 10^{-5} mm. Hg)
- C_6 : saturé 17 jours sous vide élevé.

Ici, l'amplitude de l'évolution reste pratiquement inchangée, mais encore une fois la valeur de l'angle θ est accrue par la saturation de la surface. Ainsi, lorsque le solide adsorbe des molécules du liquide dont on dépose ensuite des gouttes à sa surface, l'angle de raccordement augmente, tandis que l'amplitude de son évolution tend vers zéro. C'est un fait connu que la présence de couches adsorbées à la surface d'un solide diminue son énergie libre superficielle, et par conséquent le travail d'adhésion qui peut en résulter. Nous constatons ici que, même dans le cas particulier où le film superficiel est formé des molécules du liquide en contact avec lui, l'énergie attractive du solide se trouve amoindrie. Les molécules adsorbées ne favorisent donc nullement l'étalement du liquide dont elles proviennent.

2°- Angle d'équilibre et angle stable -

Il peut être intéressant de comparer les diverses valeurs limites de l'angle de raccordement; nous en connaissons deux, l'angle stable mesuré sur des gouttes sans évolution déposées sur une surface préalablement saturée des vapeurs du liquide, et l'angle d'équilibre, valeur vers laquelle tend θ au cours de son évolution dans le temps, et qu'il atteint lorsque se trouve réalisé un état d'équilibre entre le liquide de la goutte et la surface complexe sous-jacente.

Nous savons déjà qu'il existe divers angles d'équilibre. On peut se demander si l'angle stable est unique ou non. Pour répondre à cette question deux échantillons identiques de quartz Q_3 et Q_4 ont été préparés ensemble, mais Q_3 a été saturé 1 heure 30 à 100°C sous $0,1\text{ mm}$ de Hg, et Q_4 sous la même pression 1 heure à 175°C . La pression de vapeur du phosphate de tricrésyle est de $0,3\text{ }\mu$ à 100°C et de $100\text{ }\mu$ à 175°C . Dans les deux cas, comme le montre la figure 22, on obtient un angle stable, mais sa valeur est fonction de l'importance du film adsorbé par le liquide.



- Q_1 : Quartz non saturé
- Q_3 : Quartz saturé 1 heure 30 minutes à 100°
- Q_4 : Quartz saturé 1 heure à 175°
- Al_3 : Aluminium non saturé
- Al_1 : Aluminium saturé 1 heure à 175°

Figure - 22

Nous pouvons aussi comparer les diverses valeurs de l'angle stable et de l'angle d'équilibre. La figure 22 montre les courbes d'évolution obtenues sur des surfaces non traitées de quartz (Q_1) et d'aluminium (Al_3) en regard des valeurs d'angle stable de quartz (Q_3, Q_4) ou d'aluminium (Al_1) saturés. On constate que le ou les angles stables sont plus grands que l'angle d'équilibre. Cette remarque s'accorde parfaitement avec celle que nous exposons dans le paragraphe précédent : l'augmentation progressive du film adsorbé diminue proportionnellement l'énergie attractive de la surface. De même, pour divers angles stables d'un même système, on observe une augmentation de θ en fonction du degré de saturation superficielle du solide.

Ainsi donc, l'angle stable, comme l'angle évoluant au cours du temps, sont soumis à l'influence des films adsorbés à la surface du solide.

3°- Influence de la saturation superficielle du solide sur la dispersion des valeurs de θ :

Les mesures effectuées sur certaines surfaces présentent une dispersion importante des valeurs de l'angle de raccordement. Cette dispersion est considérablement réduite lorsqu'on dépose à la surface du solide un film superficiel homogène par adsorption des vapeurs du liquide étudié (Tableau 16).

Nous avons toujours examiné la forme des gouttes au microscope métallographique, perpendiculairement à la surface du solide. Les gouttes déposées sur une surface imparfaitement saturée, et dont l'angle de raccordement évolue dans le temps, n'ont jamais un contour rigoureusement circulaire; quelquefois elles sont complètement déformées. Mais toujours elles montrent des irrégularités de faible importance, qui sont nettement visibles au grossissement 250 x . Par contre, les gouttes sans évolution, déposées sur des surfaces fortement saturées, sont parfaitement circulaires, et d'un contour absolument régulier. (Voir à ce sujet les photos 9 et 11 page).

TABLEAU 16

Angles mesurés sur cuivre poli par électrolyse			
Cuivre non saturé C ₁₅		Cuivre saturé à froid C ₂	
38°40'		46.10	
41.25		46.30	
45.20		46.45	
45.20		46.40	
45.30		45.05	
46.35		46.10	
48.40		46.15	
41.25	Ecart maximum	45.35	Ecart maximum
42.50	= 10°.0'	46.15	= 1°50'
44.30		46.05	
44.45		46.55	
46.55		46.20	
43.20		45.40	
42.15		46.45	
43.00		46.40	
44.25		45.30	
39.50		45.40	
40.05		46.10	

D. ETUDE DU FILM D'EAU ADSORBEE PAR LE SOLIDE -

Nous avons jusqu'ici envisagé l'existence d'un film adsorbé unique à la surface du solide, film plus ou moins complet suivant les circonstances de sa formation.

Or, il est bien évident que, préalablement à toute saturation par les vapeurs du phosphate de tricrésyle, le solide a déjà fixé à sa surface un certain nombre de molécules. Parmi celles-ci figurent certainement les gaz de l'air; mais la place principale revient à la vapeur d'eau. On sait en effet qu'elle est énergiquement adsorbée (²⁵¹), et qu'elle abaisse fortement l'énergie superficielle. JURA et HARKINS (¹⁸⁴), de même que BOYD et LIVINGSTONE (⁶⁸) ont montré, dans tous les cas étudiés par eux, que l'eau adsorbée diminue l'énergie libre superficielle plus qu'aucun autre film de gaz ou de vapeur.

A l'inverse de ce qui précède, nous avons cherché ici à faire disparaître plus ou moins complètement le film d'eau adsorbée. L'élimi-

nation complète d'un tel film est extrêmement difficile dans la plupart des cas : elle exige un vide et une température très élevés. Aussi, nous sommes-nous bornés à réduire au maximum l'importance de la couche de vapeur d'eau, sans chercher à réaliser une déshydratation complète. Parmi les solides que nous avons étudiés, le verre et le quartz se prêtaient particulièrement bien à ces essais. Nous les avons soumis à l'action combinée de la chaleur (400 à 550°) et du vide (0,5 à 1 mm de Hg). Les échantillons sont placés dans un four électrique, comportant un tube en silice fondue fermé à ses deux extrémités. Il est relié, d'un côté à la pompe à vide, de l'autre à une bouteille d'air comprimé, suivie de colonnes des séchantes à CaCl_2 et P_2O_5 . Les échantillons sont d'abord chauffés lentement dans un lent courant d'air sec. Une fois la température désirée atteinte, on attend 30 minutes, puis on fait le vide dans l'appareil. On poursuit le chauffage un certain temps en maintenant une légère rentrée d'air sec, afin de faciliter la déshydratation. Enfin on laisse refroidir lentement sous vide. Quand le four est revenu à température ordinaire, on admet lentement de l'air sec dans le système. La durée de l'opération varie de 18 à 20 heures.

Les solides sont ensuite transférés aussi rapidement que possible dans la cellule de mesure, où circule en surpression de l'air sec. Grâce à diverses précautions, ce transfert peut être effectué en moins de 30 secondes.

Par ailleurs nous avons fait une série de mesures sur un échantillon de quartz saturé d'eau, en faisant alors passer dans l'appareil de mesure un courant d'air saturé d'eau.

a) L'influence de la déshydratation superficielle se traduit, comme il est normal de l'attendre, par une augmentation de l'énergie libre superficielle (Tableau 17).

Comme nous ne sommes certainement pas parvenus à éliminer totalement le film d'eau, il est permis de supposer que sur une surface rigoureusement dénuée de molécules d'eau adsorbées, l'angle de raccordement est nul dès l'origine. Remarquons aussi que le quartz Q_1 séché à pression normale et le quartz Q_9 saturé d'eau présentent des angles de contact peu différents, un séchage modéré n'a donc pratiquement aucun effet sur l'eau adsorbée.

TABLEAU 17

Angle mesuré après	Quartz non traité. Q ₁	Quartz satu ré d'eau. Q ₉	Quartz séché 30 min. à 550° Q ₅	Quartz séché 3 h. à 550° Q ₆
3 min.	33°25'	32.50	11.10	< 8° décroît ensui- te très rapi- dement.
10 "	31.55	30.35	11.05	
1 h.		23.50	10.05	
1 j.	27.00	21.10	8.50	
2 j.			8.30	
3 j.			8.30	
4 j.	24.50		8.25	
16 j.		20.25		
18 j.	22.40			
22 j.		20.25		

Angle mesuré après	Verre non traité V ₃	Verre séché 30 min. à 550° V ₄	Verre séché 3 h. à 550° V ₅ . V ₆
3 min.	34.10	11.55	< 8° décroît ensui- te rapidement.
10 "	31.50	11.45	
1 h.		10.30	
1 j.	26.55	8.35	
2 j.	26.00	8.20	
3 j.		8.20	
4 j.		8.15	
5 j.	24.15		

b) Nous avons ensuite cherché à effectuer sur des solides préalablement séchés à 550° des opérations de saturation par les vapeurs du phosphate de tricrésyle identiques à celles que nous avons réalisées après un séchage normal (Tableau 18).

TABLEAU 18

Angle mesuré après	Q U A R T Z				
	Séché à temp.et pression normales		Séché sous vide à 550°		
	Saturé 1h.30 à 100° Q ₃	Saturé 1 h. à 175° Q ₄	Saturé 1 h. à 100° Q ₂	Saturé 1 h. à 175° Q ₇	Saturé 2 h. à 175° Q ₈
3 min	26°20'	30.35	17.55	20.15	23.50
10 "	26.15	30.30	17.30	20.10	23.30
1 j.	26.15	30.30		19.20	21.25
2 j.		30.35	15.45		21.20
3 j.	26.15		14.40		
7 j.			14.00		
9 j.		30.25			

Angle mesuré après	V E R R E		
	Séché à tempéra- ture et pression normales	Séché sous vide à 550°	
	Saturé 1 h.à 175° V ₁	Saturé 1 h.à 100° V ₂	Saturé 2 h. à 175°. V ₇
3 min	30°25'	16.05	23.20
10 "	30.25	14.25	22.05
1 j.	30.20	13.50	
3 j.	30.30	13.35	
7 j.		13.30	

Ces résultats donnent lieu à diverses remarques importantes :

I. Alors que la saturation d'une surface non déshydratée à 550° annule totalement l'évolution de l'angle de raccordement, la combinaison d'une saturation identique et d'une déshydratation préalable ne conduit pas à l'obtention d'un angle stable; l'évolution observée est cependant assez restreinte.

II. Les valeurs des angles mesurés sur des surfaces déshydratées puis saturées sont supérieures à celles obtenues sur des surfaces simplement déshydratées, mais inférieures à celles des angles stables.

L'interprétation de ce phénomène est assez complexe et sera exposée plus loin.

E. CONCLUSIONS :

L'étude systématique du phénomène d'évolution de l'angle de raccordement, entreprise ici pour la première fois, conduit à des remarques intéressantes. Elle nous a en effet amenés à vérifier et à préciser l'influence prépondérante des couches adsorbées par le solide sur les processus d'adhésion. Ce facteur détermine et conditionne en particulier l'évolution de l'angle de contact au cours du temps.

Par opposition avec les difficultés résultant de cette évolution, l'obtention d'un angle stable pouvait paraître d'un grand intérêt. Cet angle stable semblait en première approximation définir l'état d'équilibre entre le liquide et le solide en contact avec lui. Malheureusement, nous avons été amenés à constater l'existence de divers angles stables, dont la valeur dépend de l'épaisseur du film superficiel.

De plus, il est apparu que ce film adsorbé est nécessairement complexe et que l'eau y joue un grand rôle. Les divers angles d'équilibre et les divers angles stables traduisent donc un ensemble d'états d'équilibre entre le liquide et la surface complexe sous-jacente. Il est pratiquement impossible de définir cette surface avec précision. Cette dernière conclusion est pour nous d'une importance fondamentale : il nous est impossible en effet de satisfaire aux conditions requises pour l'emploi de l'équation de YOUNG-DUPRE.

OBSERVATION DES COUCHES ADSORBÉES A LA PERIPHERIE DE LA GOUTTE (173)

Le chapitre précédent a montré le rôle de la couche adsorbée formée sur le solide préalablement à la déposition de la goutte. Nous envisagerons maintenant ce qui se passe après la mise en contact du liquide et du solide.

Soit une goutte de phosphate de tricrésyle déposée sur une surface plane, recouverte d'un film superficiel incomplet, du moins en ce qui concerne les molécules de phosphate de tricrésyle. Le liquide de la goutte, bien que d'une tension de vapeur extrêmement faible, émet des vapeurs qui vont être adsorbées par le solide. En effet, comme nous l'avons déjà signalé, si l'on dépose à plusieurs jours d'intervalle quelques séries de gouttes à la surface d'un même échantillon, on observe une augmentation progressive des angles de raccordement.

Nous avons cherché un moyen de mettre ce film adsorbé en évidence. On peut en effet se demander si sa structure est uniforme, ou au contraire discontinue.

Etudiant l'adhésion de gouttes d'eau déposées sur une surface de mercure, von EICHBORN (¹¹⁶) avait observé que ces gouttes laissent à la surface du métal après avoir été déplacées ou repompées, une trace qui peut être rendue visible lorsqu'on souffle sur le mercure: la buée qui s'y dépose fait apparaître ce qu'il appelle les traces d'adhésion ("Haftspuren."). Ce phénomène avait été rarement étudié auparavant: FREUNDLICH (¹²⁹.p.231 et 235) en signale deux études et FUCHS (¹³⁰) a fait également quelques remarques sur la condensation d'une rosée.

Nous avons repris dans notre travail une méthode voisine de celle de von EICHBORN.

A. MODE OPERATOIRE -

Nous avons d'abord opéré avec une rosée produite par le liquide dont on s'est servi pour déposer les gouttes. Le solide est suspendu au centre d'un petit ballon au fond duquel on place un peu de phosphate de

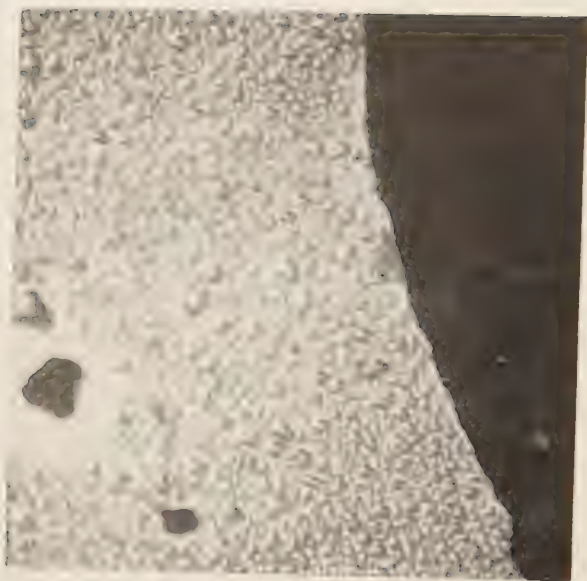


Fig. 1. — Rosée de phosphate de tricrésyle, bord d'une goutte récente.



Fig. 2. — Rosée de phosphate de tricrésyle, bord d'une goutte ancienne.



Fig. 3. — Rosée d'eau, bord d'une goutte récente avant l'évaporation de la rosée.



Fig. 4. — Rosée d'eau, bord d'une goutte récente après l'évaporation de la rosée.

tricrésyle. On fait à l'intérieur de l'appareil un vide de 10^{-1} à 10^{-2} mm. de Hg, puis on chauffe rapidement le fond du ballon. Le solide, étant dans le vide, reste froid, et les vapeurs du liquide viennent se condenser sur lui. Dès qu'une buée suffisante est produite, on effectue une rentrée d'air et on arrête le chauffage.

Nous avons utilisé également les buées d'eau obtenues par simple condensation de l'haleine. Les rosées de phosphate de tricrésyle offrent l'avantage d'être permanentes, les buées d'eau au contraire se volatilisent rapidement, ce qui permet de les renouveler plusieurs fois.

Ces manipulations simples, suivies d'observations au microscope métallographique, nous ont permis de constater certains phénomènes intéressants et de préciser nos hypothèses sur le mécanisme d'étalement des gouttes.

B. ROSEES DE PHOSPHATE DE TRICRESYLE :

Sur la surface d'un quartz poli se trouvent à la fois des gouttes de phosphate de tricrésyle déposées depuis trois mois, et d'autres âgées seulement de quelques minutes. On condense sur ce solide une rosée de phosphate de tricrésyle; on observe alors que la zone de condensation des vapeurs au voisinage des gouttes présente des aspects différents, suivant qu'il s'agit d'une goutte ancienne ou récente. L'examen microscopique montre en effet, sur toute la surface du solide, des gouttelettes de rosée de formes et de dimensions relativement homogènes, se répartissant régulièrement. Cette disposition se poursuit normalement jusqu'au voisinage immédiat des gouttes récentes (photo 1). Par contre, autour des gouttes déposées trois mois auparavant s'étend une sorte d'auréole qui, vue sous un fort grossissement, apparait comme un film continu de liquide s'étalant plus ou moins régulièrement à la périphérie de la goutte dont il masque les limites (photo 2). Ce film qui prolonge la goutte renferme de nombreuses bulles d'air.

Nous avons maintes fois reproduit ce phénomène sur du verre, du quartz polis mécaniquement, ou sur un métal poli par électrolyse, en retrouvant toujours les mêmes particularités : une auréole de condensation se forme autour des gouttes anciennes, tandis que la rosée conserve une structure discontinue en fines gouttelettes jusqu'au contact des gouttes

récemment déposées.

Cette différence systématique peut être expliquée de la façon suivante : les traces de vapeur émises par le phosphate de tricrésyle constituant les gouttes sont adsorbées à la surface du solide, et de préférence au voisinage immédiat de la goutte. Celle-ci s'entoure donc d'une auréole périphérique plus riche en molécules de phosphate de tricrésyle. Dans cette zone, l'énergie d'adhésion vis à vis de nouvelles molécules de phosphate est accrue et la condensation à partir d'une vapeur saturante engendre un film continu, correspondant à un angle de raccordement nul au lieu de gouttelettes présentant un angle de raccordement fini.

Les expériences reprises avec des rosées d'eau confirment cette première interprétation. En effectuant la condensation au cours de l'observation microscopique, il est même possible de suivre les diverses phases du phénomène.

C. ROSEES D'EAU -

On se trouve ici en présence d'un système comprenant un solide et deux liquides (dont l'un à forte tension superficielle). Le solide est, en outre, plus ou moins contaminé à l'avance par des traces de vapeur d'eau.

Les essais les plus intéressants ont été conduits sur des échantillons de verre poli. Des gouttes fraîches sont déposées à côté d'autres, vieilles de trois jours. On porte le solide sur la platine d'un microscope et les observations commencent pendant que l'on condense une succession de rosées. Le film d'eau s'étend d'abord sur toute la goutte, provoquant un brusque étalement de celle-ci, puis il se fragmente en une multitude de gouttelettes qui s'évaporent en une à deux minutes. La goutte se rétracte pour revenir à sa forme initiale, mais elle ne la reprend pas complètement, car la surface avec laquelle elle vient d'entrer en contact la sollicite d'une façon qui varie avec son état d'adsorption défini ici par deux paramètres : l'eau et le phosphate de tricrésyle.

Examinons d'abord ce qui se passe au cours de la première condensation : la rosée s'étend sur tout le solide sauf aux endroits ayant fixé du phosphate de tricrésyle. Aussi une goutte déposée depuis peu s'étale sur un film d'eau condensée, et se retire rapidement ensuite, en gardant une limite nette (photos 3 et 4). Au contraire, une goutte plus ancienne



Fig. 5. — Rosée d'eau, bord d'une goutte ancienne avant l'évaporation de la rosée.

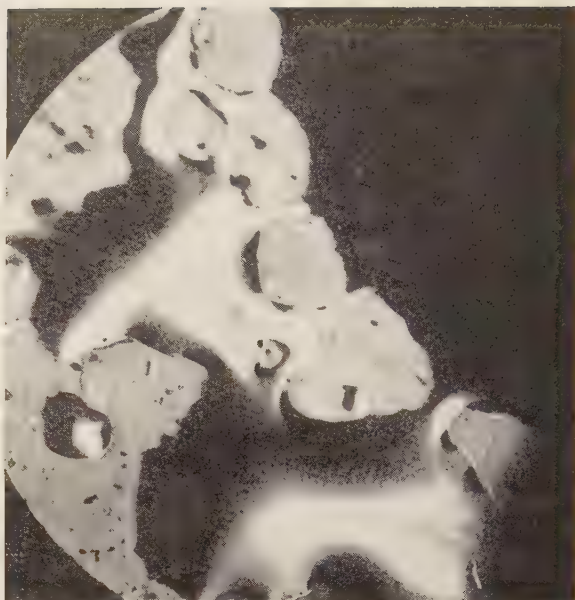


Fig. 6. — Rosée d'eau, bord d'une goutte ancienne après l'évaporation de la rosée.

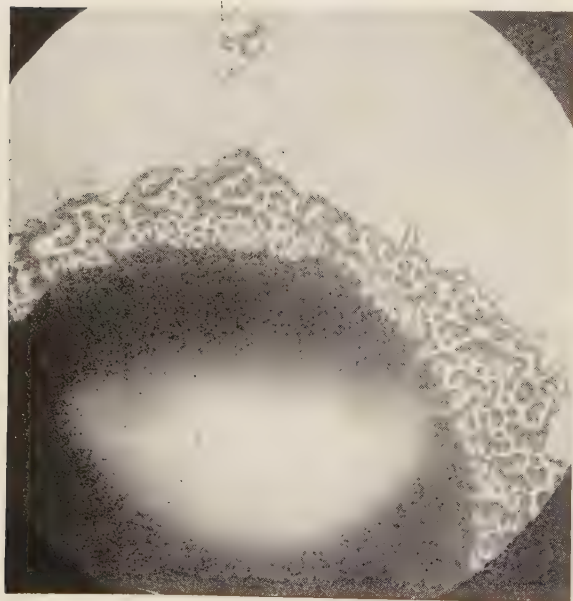


Fig. 7. — Rosée d'eau, bord d'une goutte ancienne après plusieurs rosées.

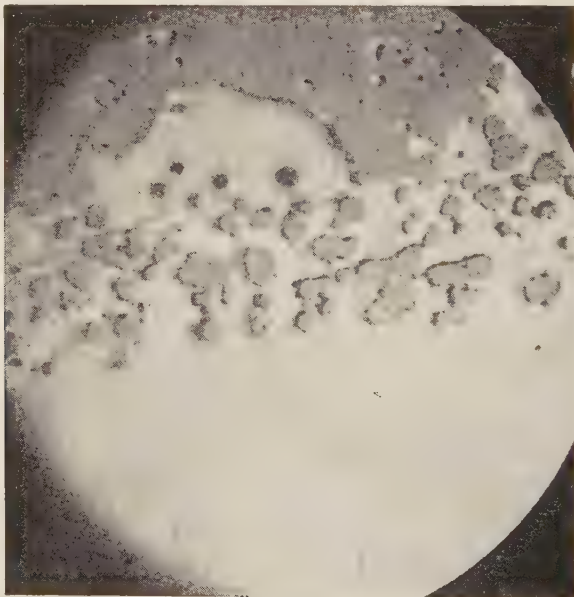


Fig. 8. — Bord de la goutte de la figure 7 à un grossissement plus fort.

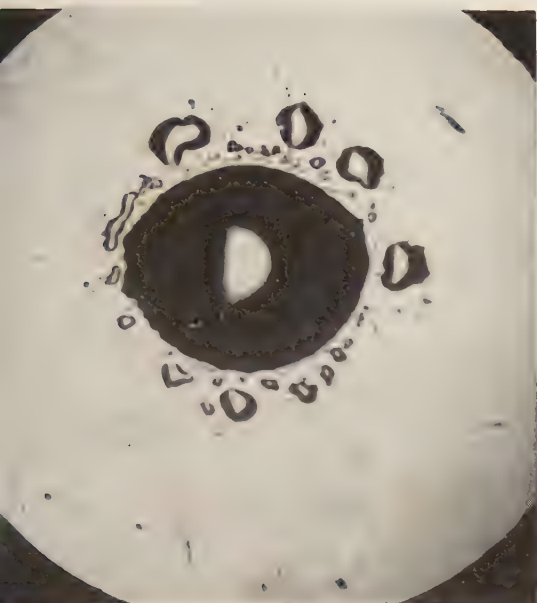


Fig. 9. — Rosée d'eau, bord d'une goutte récente après plusieurs rosées.



Fig. 10. — Bord de la goutte de la figure 9 à un grossissement plus fort.

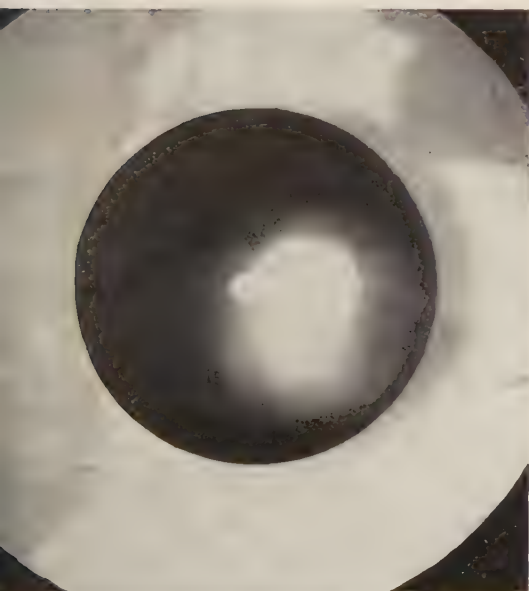


Fig. 11. — Goutte sans évolution avant condensation de la rosée.

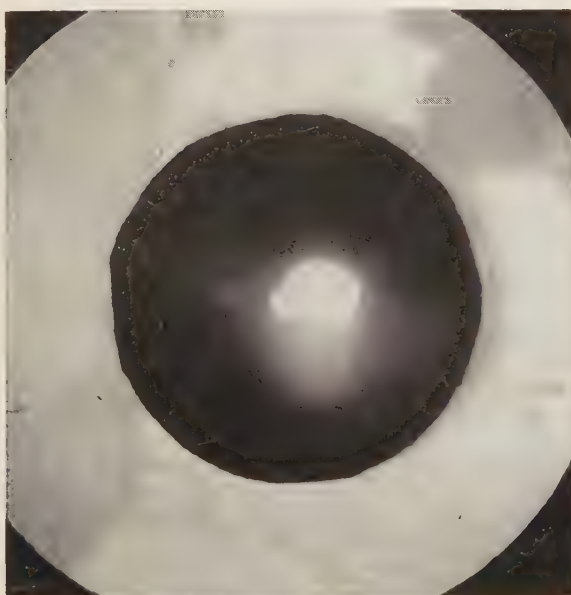


Fig. 12. — Goutte sans évolution après condensation de la rosée.

est entourée d'une zone riche en molécules de phosphate de tricrésyle adsorbées. Le liquide de la goutte, s'avancant sur cette zone, est retenu en certains endroits. Lorsqu'il se retire, il laisse autour de la goutte un chapelet de gouttelettes reliées entre elles par des filets de liquide (photos 5 et 6).

Si par la suite nous condensons successivement plusieurs rosées, le phénomène se modifie. En effet, on provoque une série d'étalements des gouttes, suivis de rétractations. Autour des gouttes anciennes, le liquide est davantage retenu à chaque fois et la zone périphérique augmente progressivement d'épaisseur et de largeur. Finalement elle prend l'aspect d'un film réticulé, percé de nombreux trous (photo 7). On peut, avec un grossissement plus fort, constater que l'on passe très progressivement de la goutte au film (photo 8).

Les gouttes récentes, au contraire, gardent au cours de ce processus, une limite nette, mais elles s'entourent de gouttelettes plus ou moins grosses, et de forme irrégulière (photos 9 et 10). L'origine de ces gouttelettes périphériques est facilement explicable : chaque fois que la goutte s'étale sous l'effet du film d'eau condensée, le phosphate de tricrésyle entre en contact avec des points de la surface non recouverts par le film (par exemple, des pics ou aspérités dépassant l'épaisseur du film). Sur ces points se produit une fixation du liquide, d'abord très faible et invisible, mais qui s'accroît à chaque fois.

Au cours du chapitre précédent, nous avons montré que l'évolution de l'angle de raccordement disparaît lorsque les surfaces solides sont au préalable saturées des molécules du liquide qui sert à produire les gouttes. Sur une surface ainsi préparée, l'équilibre stable entre la goutte et le solide sous-jacent est obtenu immédiatement et la distillation lente de la goutte ne devrait plus apporter de modifications observables à la surface solide environnante.

C'est bien ce que confirment les essais de rosées réalisées sur des surfaces (verre ou quartz) saturées préalablement de phosphate de tricrésyle par chauffage à 220° sous 10^{-1} mm. de Hg. Les gouttes déposées n'évoluent plus avec le temps et la condensation de rosée n'entraîne qu'un étalement réduit, à la suite duquel les gouttes reprennent presque leur forme initiale (photos 11 et 12).

D. CONCLUSIONS -

Les expériences de rosées font apparaître d'une façon particulièrement nette la zone d'adsorption qui se développe progressivement autour des gouttes de phosphate de tricrésyle déposées sur un solide. En réponse à la question posée au début de ce chapitre, nous pouvons dire que l'adsorption des vapeurs émises en très faibles quantités par la goutte s'effectue préférentiellement à la périphérie de celle-ci.

Dans le cas d'un liquide à tension de vapeur très basse, le processus est fortement ralenti, ce qui en permet l'observation. Mais il est probable que le phénomène est général : dans le cas des liquides à tension de vapeur élevée, la zone d'adsorption doit s'étendre rapidement depuis le voisinage de la goutte à la totalité de la surface.

Ces faits, d'autre part, confirment notre hypothèse selon laquelle l'évolution de l'angle de raccordement disparaît lorsque le film de phosphate de tricrésyle adsorbé est suffisamment important : l'absence d'étalement a pour corollaire l'absence d'auréole de condensation autour des gouttes, puisque la surface se trouve déjà entièrement recouverte d'une couche de molécules du liquide.

Nos essais de rosées mettent également en évidence le manque d'homogénéité du film adsorbé. L'étalement du liquide des gouttes se produit d'abord sur des points particuliers de la surface, d'énergie attractive élevée. C'est la raison pour laquelle il est si difficile d'obtenir des gouttes ayant une forme sphérique parfaite. On se rapproche du profil idéal lorsque la surface solide a été préalablement saturée par les molécules du liquide (comparer à ce sujet les photos 9 et 11). S'il n'en est pas ainsi, c'est à dire dans la majorité des cas, l'étalement est irrégulier et il devient plus difficile de définir un angle de raccordement précis.

Chapitre 10

UTILISATION DE TRACEURS RADIOACTIFS ⁽⁵⁸⁾

Nous avons souligné, au début de cet exposé, la très faible tension de vapeur du phosphate de tricrésyle, liquide que nous avons d'ailleurs spécialement choisi pour éviter, ou tout au moins limiter la contamination superficielle des solides.

Nos observations précédentes ont cependant montré qu'il se forme à la surface des solides en contact avec le phosphate de tricrésyle une couche adsorbée. Mais il s'agissait alors de preuves indirectes: évolution de l'angle de raccordement, structure de rosées. Aussi nous est-il paru intéressant de contrôler directement l'existence de cette couche adsorbée.

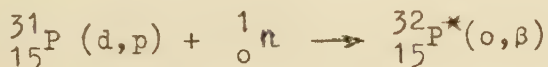
On peut estimer à priori que le nombre de molécules fixées à la surface du solide est très faible. Il convient donc d'utiliser une méthode extrêmement sensible pour les mettre en évidence. On pourrait songer à employer une méthode interférentielle, analogue à celle de TOLANSKI ⁽⁸⁷⁾, dans le cas du verre ou du quartz, ou la mesure des résistances électriques de contact avec les métaux selon WENT ^(300bis). Mais la mise en oeuvre de telles méthodes présente de nombreuses difficultés. Nous avons donc préféré recourir à l'emploi des traceurs radioactifs.

Ceux-ci ont déjà servi à des travaux assez voisins ⁽¹⁸⁶⁾, en particulier sur l'adsorption de substances dissoutes ou en solution ⁽⁸⁻¹⁷⁰⁾ et sur l'adsorption de CO₂ sur divers métaux et sous pression réduite ⁽⁸⁹⁾.

A. THEORIE ET METHODES :

Le recours à l'utilisation des radioéléments nous a été facilité par la présence, dans la molécule de phosphate de tricrésyle, d'un atome de P, que l'on peut aisément transformer en son isotope radioactif.

Si on irradie le phosphate de tricrésyle avec des neutrons lents, on obtient :



Le radiophosphore se désintègre ensuite avec émission d'un électron :



Le rayonnement β émis possède une énergie de 1,712 MeV (parcours dans l'air = 500 cm). La période du ${}^{32}_{15}\text{P}$ est de 14,3 jours.

Les autres atomes de la molécule peuvent donner aussi naissance à des isotopes dont la période est, soit très courte, soit très longue, de sorte que P^* est pratiquement le seul élément traceur. Nous avons vérifié expérimentalement que la décroissance de l'activité du phosphate de tricrésyle irradié est une fonction exponentielle du temps correspondant parfaitement aux valeurs théoriques calculées en ne tenant compte que du P^* .

Un premier essai d'obtention de phosphate de tricrésyle radioactif, par irradiation avec des deutons de $5,9 \pm 0,3$ MeV au cyclotron conduisit à une série d'expériences négatives : la radioactivité obtenue était inappréciable.

Par la suite, nous avons pu recourir aux services du Commissariat à l'Energie Atomique. L'exposition prolongée (15 jours à 1 mois) des échantillons dans une zone convenable de la pile atomique a permis d'obtenir une certaine radioactivité. Celle-ci dépend évidemment du régime de fonctionnement de la pile. Aussi avons-nous obtenu des produits de plus en plus radioactifs : en août 1949, l'émission β est extrêmement faible; en mai 1950 le produit exposé présente une activité d'environ $1 \mu\text{c}/\text{gr}$; en janvier 1951 celle-ci passe à $26 \mu\text{c}/\text{gr}$, et de février à mai 1951 nous avons très régulièrement $400 \mu\text{c}/\text{gr}$, toutes ces mesures étant effectuées à la sortie de la pile.

Etant donné la courte période du ${}^{32}_{15}\text{P}$, les manipulations doivent être aussi rapides que possible. Nous avons toujours été obligés d'opérer pendant la première période, sinon les mesures présentent une marge d'erreur prohibitive.

Les surfaces ayant été saturées dans les diverses conditions que nous avons déjà décrites, deux types de déterminations ont été effectués parallèlement :

a) Comptage :

Le comptage classique a été pratiqué à l'aide d'un compteur de

GEIGER sensible aux β . Mais comme le nombre de coups de chaque échantillon est faible, nous avons été contraints, d'une part à augmenter sérieusement le blindage de l'appareil, afin d'en diminuer le mouvement propre, d'autre part à prolonger les mesures, en alternant régulièrement le comptage de l'échantillon et celui du mouvement propre.

D'autre part, dans le but d'apprécier, au moins grossièrement, l'épaisseur moyenne des couches adsorbées, nous avons préparé une série d'échantillons-étalons. Un poids connu de phosphate de tricrésyle irradié est dissous dans divers volumes connus d'acétone. On dépose des volumes connus de ces solutions titrées sur des disques de verre : après évaporation de l'acétone on mesure au compteur la radioactivité correspondant aux diverses quantités de liquide radioactif.

b) Photographie :

Nous avons essayé plusieurs fois d'obtenir des autoradiographies des surfaces traitées par le phosphate de tricrésyle radioactif. Nous avons d'abord employé les plaques Kodak N T A avec un temps de pose de 36 jours. Puis nous avons utilisé les plaques Kodak Autoradiographic. Leur couche sensible supportée par un film de gélatine épais est mise à flotter sur une surface d'eau, et déposée ensuite sur l'échantillon, en contact intime avec la surface radioactive : le temps de pose a été de 164 à 167 jours et le développement poussé à fond (1 heure à 20°).

Aucun résultat ne fut obtenu par cette méthode.

On peut cependant noter que des autoradiographies furent réalisées avec des gouttes de liquide radioactif déposées sur de l'acier inoxydable ou de l'aluminium, et repompées après un certain temps de contact; le but était de mettre en évidence l'auréole d'adsorption autour des gouttes. Le cliché révèle autour de chaque goutte une certaine zone diffuse ne ressemblant pas aux auréoles observées par la technique des rosées. Cette zone est probablement due, au moins en partie, aux électrons s'échappant de la zone intérieure de la goutte, et qui effectuent un certain parcours dans l'air ou la gélatine.

B. RESULTATS OBTENUS -

Expérience n° 2 :

Radioactivité initiale : 1 μ c/gr.

Un échantillon de verre a été saturé 3 jours sous une pression de 10^{-4} mm. de Hg. par les vapeurs du phosphate de tricrésyle irradié, à température ordinaire (VM_1). Les mesures effectuées 5 jours après la sortie de la pile ont donné les chiffres suivants :

<u>Objet du comptage</u>	<u>Durée du comptage</u>	<u>Coups/min.</u>	
Mouvement propre	10 min.	14.30	
VM ₁	20	15.45	
Mouvement propre	20	14.40	
VM ₁	20	14.70	
Mouvement propre	20	15.55	
VM ₁	20	16.10	
<u>Moyennes</u> :	(Mouvement propre	50	14.84
	) VM ₁	60	15.42

Un second échantillon, identique au précédent, exposé aux vapeurs du liquide irradié à température et pression normales a donné une moyenne de 14.60 cps/min., calculée sur 20 minutes. L'adsorption à sa surface n'est donc pas appréciable, alors que pour le solide VM_1 , elle commence à être observable.

Enfin un troisième plan de verre a été saturé 10 jours sous 10^{-4} mm. de Hg. (VM_2). Les mesures, effectuées 13 jours après la sortie de la pile, ont donné les résultats suivants :

<u>Compteur</u>	<u>Objet du comptage</u>	<u>Durée du comptage</u>	<u>Coups/min.</u>
Compteur normal fortement blindé	(Mouvement propre	20 min.	8.85
	(VM_2	20	9.05
	(Mouvement propre	20	8,60
Compteur-cloche à fenêtre mince	(Mouvement propre	10	29.0
	(VM_2	10	34.5
	(Mouvement propre	10	31.5

Les chiffres obtenus dans cette première série n'ont guère qu'une faible valeur indicative. L'activité trop faible du traceur utilisé enlève aux mesures presque toute leur signification.

Expérience n° 3 :

Radioactivité initiale : 26 μ c/gr.

Un bloc de verre, soumis à traitement de saturation sous 3 mm. de Hg à 220° pendant 1 heure, conduit, 4 jours après la sortie de la pile, aux valeurs suivantes :

Mouvement propre (moyenne sur 45 min.) = 18.9 cps/min.

Verre saturé à 220° (moyenne sur 45 min.) = 24.3 cps/min.

Le même solide est l'objet d'un nouveau comptage 7 jours après la sortie de la pile, en même temps qu'un échantillon identique traité 4 jours à froid sous vide élevé, après un séchage sous vide à 500° (VM_3).

{ Mouvement propre (moyenne sur 60 min.) = 18.5 cps/min.

{ VM_3 (moyenne sur 46 min.) = 18.3 cps/min.

{ Mouvement propre (moyenne sur 40 min.) = 20.0 cps/min.

{ Verre saturé à 220° (moyenne sur 45 min.) = 22.3 cps/min.

Ici, encore, la faible radioactivité ne permet pas l'observation du film adsorbé à froid sous vide élevé. Par contre, l'influence de la saturation à 220° est nette.

Expérience n° 4 :

Radioactivité initiale : 400 μ c/gr.

Les mesures sont pratiquées, 7 jours après l'extraction de la pile, sur deux échantillons de verre saturés à froid sous vide élevé respectivement 3 et 6 jours.

Mouvement propre (moyenne sur 20 min.) : 27.1 cps/min.

Echantillon saturé 6 jours (moyenne sur 15 min.) : 29.0 "

Echantillon saturé 3 jours (moyenne sur 15 min.) : 28.6 "

On constate ici, grâce à un phosphate de tricrésyle fortement radioactif, l'existence de la couche formée par adsorption à froid sous vide élevé.

Pour évaluer l'importance de cette couche, nous avons entrepris divers essais. Dans l'expérience 4, les valeurs ont été mal choisies et correspondaient à des épaisseurs trop fortes.

Expérience n° 5 :

Radioactivité initiale : 400 μ c/gr.

Cette expérience a été très complète; elle a servi de base à nos plus importantes déterminations.

Nous avons préparé simultanément :

- des plaques de verre saturées à 220° sous 3 mm. de Hg. pendant 0,5, 1 et 1,5 heure,
- des plaques de verre saturées à froid sous vide élevé (10^{-4} mm) pendant 0,5, 6 et 7 jours,
- des couches-témoins.

Ces dernières sont obtenues de la façon suivante :

On dissout 17,8 mgr de phosphate de tricrésyle radioactif dans $V \text{ cm}^3$ d'acétone; $0,1 \text{ cm}^3$ de cette solution est déposé sur un disque de verre de diamètre 2,4 cm, soit une surface S égale à $4,5 \text{ cm}^2$.

L'épaisseur de la couche (supposée uniforme et continue), en prenant la densité du liquide égale à 1.20, sera :

$$e_{\text{mm}} = \frac{x/1,20}{S_{\text{mm}^2}}$$

x étant le poids de phosphate de tricrésyle déposé, soit :

$$x_{\text{mgr}} = \frac{17.8}{V} \times \frac{1}{10} = \frac{1.78}{V}$$

D'où :

$$e_{\text{A}}^{\circ} = 10^7 \cdot \frac{1.78}{V.S.} = \frac{32.960}{V}$$

On prépare une série de 11 plaques :

N°	$V \text{ cm}^3$	$x \text{ mgr}$	e_{A}°
1	40	445.10^{-4}	824
2	50	356.10^{-4}	659
3	55	314.10^{-4}	600
4	65	274.10^{-4}	507
5	80	222.10^{-4}	412
6	100	178.10^{-4}	330
7	130	137.10^{-4}	253
8	200	89.10^{-4}	165
9	400	44.10^{-4}	82
10	800	22.10^{-4}	41
11	4000	$4,4.10^{-4}$	8

Des comptages sont effectués sur chacune de ces 11 plaques. On en retranche la valeur du mouvement propre, et on ramène l'activité mesurée au temps zéro.

N°	Activité	
	au 11° jour	Ramenée à t ₀ (coefficient: 0,56)
1	97.0	173.0
2	82.1	146.5
3	80,2	143,0
4	64,3	114,0
5	47,9	85.5
6	37,1	66,2
7	24.9	44.5
8	16.7	29.8
9	11,4	20,3
10	4,5	8,0
11	1,6	2,8

La figure 23 montre que les activités sont relativement bien proportionnelles aux épaisseurs calculées.

On mesure par ailleurs l'activité des plaques saturées par diverses voies :

Plaque saturée	Activité		
	Mesurée	Coëfficient	Ramenée à t ₀
Vide élevé à froid, 3 j.	1,0	0,54	1,9
" " " "	1,2	0,54	2,2
Vide élevé à froid, 6 j.	1,3	0,51	2,5
" " " " , 7 j.	1,4	0,51	2,7
A 220°, 1 h.	6,4	0,51	12,5
" 1 h.	6,7	0,51	13,2
Vide élevé à froid, 0,5 j.	non mesurable	0,50	non mesurable
A 220°, 0,5 h.	6,1	0,50	13,2
A 220°, 1 h.	7,0	0,50	14,0
A 220°, 1,5 h.	6,2	0,50	13,4
A 220°, "	7,6	0,50	15,2

La valeur de l'activité au temps t₀ permet d'évaluer l'épaisseur moyenne de la couche adsorbée.

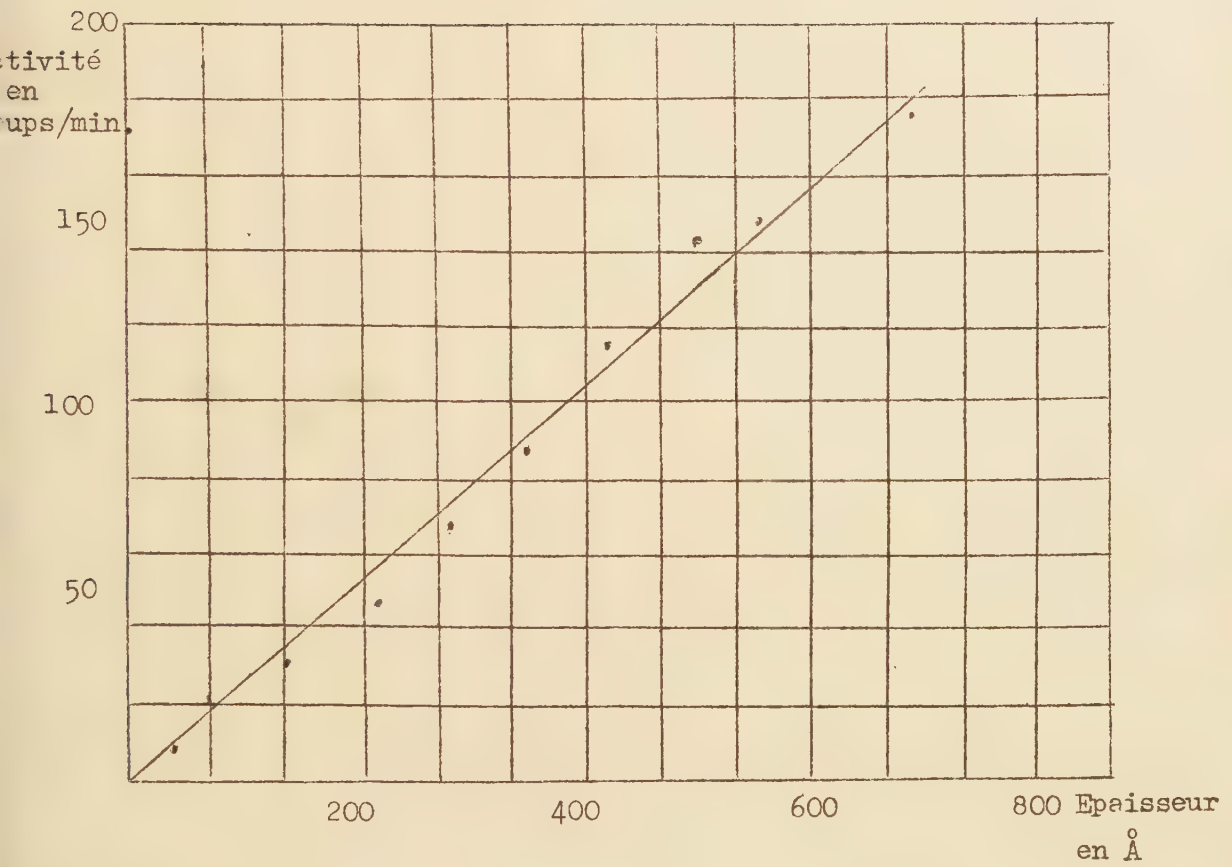


Figure - 23

Nature de la saturation	Durée	Activité à t_0	Epaisseur e°_A
A froid sous vide élevé (10^{-4} mm)	0,5 j	non mesurable	non mesurable
	3 j	2,0	9
	6 j	2,5	11
	7 j	2,7	12
A 220° sous 3 mm.	0,5 h	13,2	60
	1 h	13,25 $\pm$ 0,75	60
	1,5 h	14,3 $\pm$ 0,9	66

Nous obtenons ici des résultats tout à fait nets. Les couches adsorbées formées à température ambiante sous vide élevé ont une épaisseur moyenne de l'ordre d'une dizaine d'Å, ce qui correspond en gros aux dimensions d'une couche monomoléculaire. Au contraire, les films engendrés à température élevée ont une épaisseur voisine de 60-65 Å. De plus l'importance de ces films semble assez indépendante de la durée du traitement de saturation, ce qui n'est pas le cas pour l'adsorption sous vide moléculaire. Ces faits sont en parfait accord avec nos observations sur l'évolution de l'angle de raccordement, évolution qui ne peut être annulée que par traitement à 220°.

Les chiffres obtenus ci-dessus sont évidemment très approximatifs; la méthode des traceurs telle que nous l'avons employée comporte en effet de nombreuses sources d'erreurs qu'il est difficile d'estimer. Nous pouvons cependant indiquer que les résultats sont parfaitement reproductibles. Ainsi deux plaques différentes, saturées l'une et l'autre 6 jours sous vide moléculaire dans deux manipulations distinctes, avec deux produits irradiés différents, quoique de même activité initiale, ont fourni les résultats suivants :

	<u>Activité mesurée</u>	<u>Coefficient</u>	<u>Activité à t_0</u>
Expérience 4 :	1,9	0,74	2,5
Expérience 5 :	1,3	0,51	2,5

Expérience n° 7 :

Dans cet essai, nous avons essayé d'observer si les couches

adsorbées varient en fonction de la nature du solide sous-jacent.

Des échantillons de verre, aluminium, cuivre et nickel, tous polis mécaniquement, sont traités 0,5 et 1 heure par les vapeurs du phosphate de tricrésyle irradié. Les activités, après 6 jours, sont les suivantes :

	<u>0,5 h. de saturation</u>	<u>1 h. de saturation</u>
Cuivre	16.0	60.0
Aluminium	4.1	17.4
Verre	2.2	11.5
Nickel	0.7	4.3

Il est évidemment difficile de tirer une conclusion d'une telle expérience isolée : les différences constatées peuvent en effet résulter simplement des différences entre les surfaces spécifiques des quatre solides. Nous signalerons cependant que l'amplitude de l'évolution de l'angle de raccordement sur ces diverses surfaces varie comme la quantité de phosphate de tricrésyle adsorbée.

C. CONCLUSIONS -

La méthode des traceurs radioactifs nous a donc permis de démontrer expérimentalement l'exactitude de l'hypothèse fondamentale de notre travail : le phosphate de tricrésyle, malgré sa tension de vapeur très faible, engendre à la surface du solide un film adsorbé. L'épaisseur de ce film est fonction des conditions de sa formation. A ce sujet, nous devons noter que nos mesures supposent implicitement que l'aire géométrique du solide est égale à son aire spécifique. Or, il est bien certain que ce postulat n'est pas admissible d'une façon rigoureuse : au contraire, l'aire géométrique est certainement bien inférieure à l'aire spécifique. On peut dire, par conséquent, que les résultats obtenus sont faux par excès. Ceci posé, on est en droit de tirer de nos mesures les conclusions suivantes :

A température ordinaire, les vides les plus poussés donnent seulement une couche adsorbée de faible épaisseur, qui s'épaissit très lentement au cours du traitement : cette couche, qui réduit simplement l'amplitude de l'évolution de l'angle de raccordement, possède au maximum l'épaisseur d'une molécule, et peut-être un peu moins.

- 14 -

Au contraire, à température élevée, la couche atteint très rapidement une épaisseur d'équilibre. Le film est alors très probablement continu et multimoléculaire. Il masque en grande partie les caractéristiques du solide sous-jacent. L'angle de raccordement obtenu sur une surface recouverte d'un tel film est stable et maximum.

TROISIEME PARTIE

CONCLUSIONS GENERALES

Au cours de notre travail expérimental, nous avons pu établir un certain nombre de faits :

- a) l'angle de raccordement du phosphate de tricrésyle évolue au cours du temps;
- b) l'amplitude de cette évolution est fonction du degré de saturation de la surface solide par les vapeurs du liquide;
- c) cette évolution peut dans certains cas être annulée par formation d'un film adsorbé suffisamment épais. On obtient alors des angles stables dont la valeur dépend de l'épaisseur du film;
- d) les angles stables sont plus grands que les angles-limites mesurés sur des gouttes parvenues au terme de leur évolution;
- e) les vapeurs émises par le liquide d'une goutte sont adsorbées préférentiellement à sa périphérie.
- f) l'eau joue un rôle important dans l'interaction solide-liquide.
- g) les films adsorbés qui annulent l'évolution ont une épaisseur statistique moyenne d'environ $65 \text{ \AA}$.

A l'occasion de ces diverses constatations, nous avons pu tirer un certain nombre de conclusions immédiates. Nous chercherons maintenant à élucider le mécanisme intime des phénomènes que nous venons d'analyser.

A. INFLUENCE DES COUCHES ADSORBÉES SUR LE TRAVAIL D'ADHESION -

L'analyse des travaux antérieurs nous avait montré que le travail d'adhésion, et par suite l'angle de raccordement, sont en grande partie déterminés par la présence d'un film adsorbé à la surface du solide. Nos travaux fournissent indirectement l'occasion de confirmer ce point. L'angle de raccordement augmente avec l'épaisseur de la couche de phosphate de tricrésyle adsorbée par le solide. Inversement il décroît au fur et à mesure que l'on procède à la déshydratation superficielle de l'échantillon, et il tend probablement vers zéro pour une surface totalement dénuée de molécules étrangères.

Un côté de ce problème pouvait cependant rester encore douteux, c'est celui du cas où le film superficiel est constitué par les mêmes molécules que le liquide destiné à entrer en contact avec le solide. On sait en effet que sur un solide préalablement humecté par le liquide, ou recouvert d'un film obtenu par rosée, l'étalement du liquide est très important et conduit le plus souvent à des angles de raccordements faibles ou nuls (angles θ_R du phénomène d'hystérésis par exemple).

Or, nous avons constaté expérimentalement que l'angle de raccordement s'élève au fur et à mesure de l'augmentation du film adsorbé à partir de la phase vapeur du liquide étudié. Le film adsorbé se comporte donc d'une façon entièrement opposée à celle du film de condensation : les molécules adsorbées en effet perdent leur individualité; elles font alors partie de la surface solide dont elles ont absorbé une partie de l'énergie libre : plus cette partie est importante, plus l'angle de raccordement est élevé.

Nous pouvons donc affirmer que toute molécule adsorbée diminue l'énergie attractive du solide, même vis à vis de molécules identiques formant une phase liquide.

B. LE MECANISME DE L'EVOLUTION DE L'ANGLE DE RACCORDEMENT -

La valeur de l'angle de raccordement est déterminée, au moment précis de la déposition de la goutte, par la grandeur de l'énergie libre superficielle du solide, diminuée de la fraction correspondant à la formation du ou des films adsorbés. Nous avons montré que cet angle évolue ensuite au cours du temps. Nous pouvons chercher maintenant quelle est la cause de cette évolution.

1°/ L'évolution de l'angle de raccordement ne peut pas être due à l'adsorption des molécules du liquide par le solide sous-jacent : si tel était le cas, on assisterait, comme nous l'avons exposé au paragraphe précédent A), à une augmentation de l'angle et non à une diminution. On peut donc supposer à priori que l'évolution correspond, soit à un phénomène de désorption, soit à un processus interfacial différent de l'adsorption, et tendant à augmenter le travail d'adhésion.

Examinons le travail de ceux de nos prédécesseurs qui ont également remarqué un processus d'évolution de l'angle de raccordement. Nous constatons qu'ils ont proposé des explications se rattachant à la première de nos deux hypothèses. BARTELL et CARDWELL (³¹) observent une évolution de l'angle solide-liquide organique-eau : cette évolution est nette dans le cas où l'eau remplace le liquide organique à la surface du métal; dans le cas contraire la variation de θ est très rapide. Ces auteurs pensent que les liquides organiques forment à la surface des métaux une couche hautement condensée et solidement fixée. Ces liquides possèdent une énergie de cohésion inférieure à l'énergie libre superficielle totale du solide. Leurs molécules sont donc attirées par le solide et fixées à sa surface. Lorsqu'on déplace le liquide organique par de l'eau, celle-ci s'avance sur un solide recouvert d'une couche condensée; il se produit une désorption de cette couche par l'eau, ce qui tend à faire décroître l'angle de raccordement. BARTELL et CARDWELL reconnaissent d'ailleurs que des phénomènes d'adsorption doivent se superposer à la formation de la couche condensée, mais ils leur attribuent une importance secondaire. YARNOLD et MASON (³¹¹) expliquent également la décroissance de l'angle θ_R (et celle beaucoup plus faible de θ_A) pour le système paraffine-eau, par une désorption lente de la couche d'air adsorbée sur le solide. Ces deux théories n'ont évidemment reçu aucune preuve expérimentale.

Nous pouvons essayer d'interpréter les résultats de nos propres expériences d'une manière analogue à celle de ces auteurs, en nous fondant sur un processus plus ou moins complexe de désorption à l'interface solide-liquide. Il est indéniable en effet que les divers solides utilisés dans notre travail sont recouverts de films adsorbés, composés de molécules d'eau et de molécules gazeuses. Lorsque le phosphate de tricrésyle s'étale sur le film adsorbé, il modifie profondément l'équilibre des forces superficielles. Il est donc permis d'envisager une désorption des molécules fixées par le solide. Les molécules désorbées vont diffuser à

travers le liquide : comme elles y sont pratiquement insolubles, cette diffusion sera probablement lente; BARTELL et CARDWELL ont constaté que la désorption de la couche condensée par l'eau est d'autant plus rapide que le liquide organique est plus soluble dans l'eau (³¹). L'élimination du film augmente l'énergie libre superficielle du solide, entraînant une diminution de l'angle de raccordement. Il est difficile de rendre compte avec précision de l'allure exponentielle de cette décroissance : plusieurs interprétations différentes semblent également valables, sans qu'il soit possible de les vérifier.

L'influence du film d'eau adsorbée par le solide a été étudiée au cours de notre travail (p. 121). Nous avons observé sur le verre et le quartz que l'élimination progressive et partielle de ce film entraîne :

- une diminution de l'angle de raccordement,
- une diminution de l'amplitude de l'évolution.

Ces faits confirment l'interprétation que nous venons d'exposer : une déshydratation totale du solide annulerait à la fois l'angle θ et son évolution.

BARTELL et CARDWELL ont réservé leur théorie à la désorption des molécules d'un liquide organique par l'eau. Ils pensaient en effet que l'énergie de cohésion extrêmement élevée de l'eau s'oppose à la formation d'une couche condensée de ce liquide. Mais RAZOUK et SALEM (²⁵¹) ont montré que l'eau adsorbée par le verre existe en partie sous forme de monocouche solidement fixée, et en partie sous forme de film physiquement adsorbé. Il est donc possible d'envisager la désorption d'une couche d'eau adsorbée.

Cependant un des points les plus importants de notre étude est la réalisation de surfaces fortement saturées, sur lesquelles l'angle de raccordement est rigoureusement stable. Cette donnée peut très bien s'intégrer dans l'hypothèse envisagée jusqu'ici. Le traitement de saturation, sous vide et à température élevées, entraîne une désorption importante de l'eau et des gaz adsorbés, et leur remplacement par des molécules de phosphate de tricrésyle. Un nouveau film est ainsi formé à la surface du solide, et il se trouve en équilibre avec le liquide ; il n'y a plus alors aucune désorption à l'interface solide-liquide.

2°/ Il semble donc que des processus de désorption sont responsables de l'évolution de l'angle de raccordement. Un fait expérimental va cependant nous montrer qu'ils ne sont pas seuls en cause. Nous avons combiné la déshydratation préalable du solide avec le traitement de saturation conduisant à l'obtention d'angles stables. Et nous avons montré que dans ce cas, on obtient encore une légère évolution de θ . Il est impossible d'obtenir, même avec des saturations prolongées, les angles stables facilement observés sur une surface non spécialement déshydratée. Il semble donc qu'une partie de l'eau adsorbée n'est pas éliminée par le liquide organique, et que cette eau participe au processus qui annule l'évolution de l'angle de contact. Ce fait ne peut s'interpréter dans le cadre d'une hypothèse basée sur la seule désorption à l'interface. Il est donc probable que l'évolution de θ traduit le déroulement de plusieurs phénomènes simultanés, la désorption du film d'eau et de gaz adsorbés ne représentant qu'une partie, probablement la plus importante, du processus.

Nous devons ainsi envisager, en plus de la désorption, un second phénomène interfacial qui augmente le travail d'adhésion. Ce phénomène est évidemment difficile à déduire de nos expériences : nous nous contenterons donc de le rattacher à divers processus déjà connus. On peut supposer que le phénomène en question se déroule soit dans le liquide, soit dans le solide. Nous envisagerons successivement ces deux hypothèses.

a) BARTELL et CARDWELL (³¹) ont supposé que le champ de forces superficielles du solide fait apparaître dans le liquide, au voisinage immédiat de l'interface, une couche de molécules fortement condensée. Ce fait est assez probable : HARKINS et JURA (¹⁶³) ont en effet montré que l'énergie attractive d'un solide s'étend à une distance de plusieurs diamètres moléculaires (voir p. 32). D'autre part, divers auteurs ont étudié l'existence d'une couche immobile à l'interface solide-liquide. En particulier, BICKERMANN (⁶¹) pense que cette couche est retenue par les rugosités de la surface, qui même sur des surfaces très polies, peuvent atteindre 10 à 100 Å. EVERSOLE et LAHR (¹²⁰) ont calculé pour de telles couches multimoléculaires rigides une épaisseur pouvant varier de 8 à 63 Å. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse qu'il se produit peut-être un phénomène du même genre dans le liquide de la goutte près du solide : ce phénomène, en modifiant l'équilibre des forces à l'interface, ou dans son voisinage, et en particulier sur la ligne de raccordement solide-liquide-gaz, pour-

rait agir sur la valeur de θ .

BARTELL et CARDWELL ont constaté que la désorption de l'eau par divers liquides organiques est relativement rapide dans les conditions de leur expérience. Il semble donc que cette désorption ne puisse rendre compte intégralement de l'évolution très prolongée de l'angle de raccordement. Il est évidemment probable qu'une évolution ralentie échappait aux observations de ces auteurs. Mais en outre il est possible que la formation de la couche interfaciale soit très lente. Nous pouvons en effet rapprocher ce phénomène de celui de la variation de la tension superficielle des solutions en fonction du temps : WARD et TORDAI (²⁹⁷) ont montré que dans certains cas, l'équilibre n'est atteint qu'au bout de plusieurs jours. DOGNON et GOUGEROT (¹⁰⁸) distinguent les corps à orientation instantanée et les corps donnant un film rigide à orientation moléculaire lente. Il est possible que le phénomène soit particulièrement lent avec le phosphate de tricrésyle, peut-être en rapport avec sa très faible tension de vapeur.

Les mesures effectuées avec les traceurs radioactifs ont montré que les films ayant une épaisseur de l'ordre du diamètre moléculaire réduisent considérablement l'évolution de l'angle de raccordement sans la supprimer. Pour obtenir des angles stables, il faut une couche multimoléculaire. Si le traitement de saturation correspondait seulement au remplacement du film d'eau et de gaz par un film de phosphate de tricrésyle, un tel fait serait difficilement compréhensible : ce remplacement ne fait donc disparaître que la partie de l'évolution causée par la désorption. Il subsiste cependant une évolution de plus faible amplitude, correspondant sans doute à la formation de la couche interfaciale. Pour empêcher l'apparition d'une telle couche, il faut éloigner suffisamment le liquide de la surface solide ; on est ainsi conduit à déposer un film de phosphate de tricrésyle d'une épaisseur moyenne de 60 à 65 Å, ce qui correspond à l'épaisseur de la couche rigide interfaciale définie par les auteurs cités ci-dessus.

b) Il est beaucoup plus difficile de définir un processus qui se déroulerait à la surface du solide. Il est certain cependant que les phénomènes dans l'état solide sont toujours très lents ; or nous avons indiqué (p.) que la décroissance de l'angle de raccordement peut se poursuivre très lentement pendant plusieurs semaines et même plusieurs mois.

Les hypothèses que nous avons exposées ci-dessus sont incapables de rendre compte d'un tel fait. Il est donc possible d'admettre que cette partie au moins du phénomène d'évolution, quantitativement peu importante, soit imputable à une modification progressive de la surface du solide.

Nous nous contenterons de suggérer, à titre d'hypothèse explicative, que la surface du solide peut être le siège d'une réorganisation structurale, au fur et à mesure de la désorption des gaz adsorbés. En effet, FORESTIER et ses élèves ont montré récemment que la stabilité du réseau superficiel est modifiée par les gaz adsorbés, qui peuvent influencer sur la température de fusion (³²¹) la température de transformation polymorphique (³²²), la vitesse de réduction d'un oxyde (³²³), la transformation du quartz α en quartz β (³²⁴), etc..

Nous ne sommes évidemment pas en mesure de choisir entre les deux hypothèses a) et b) : elles sont peut être valables à la fois l'une et l'autre, et peut être aussi encore insuffisantes pour traduire toute la réalité.

En résumé : il ne nous est pas possible de fournir une interprétation précise et complète du phénomène d'évolution de l'angle de raccordement. Il nous apparaît que les hypothèses proposées par les précédents auteurs, tout en rendant compte d'une partie importante de la réalité, sont insuffisantes pour l'expliquer intégralement. Nous avons donc tenté de les compléter, en rattachant les faits nouveaux que notre travail a mis en évidence à d'autres faits connus. Il en résulte une conception plus complexe du mécanisme de l'évolution des forces en présence à une interface solide-liquide.

C. COMPLEXITE DU PROCESSUS D'ETALEMENT -

Lorsqu'on envisage à priori l'utilisation de l'équation de YOUNG-DUPRE pour la mesure du travail d'adhésion, ainsi que nous l'avons fait à l'origine de ce travail, on suppose que l'étalement du liquide sur le solide correspond simplement à la réalisation d'un équilibre entre les forces superficielles et interfaciales présentes. Si par la suite on modifie cette équation selon HARKINS et LIVINGSTONE, on fait intervenir un phénomène supplémentaire, la formation à la surface du solide d'un film en équilibre avec la vapeur saturée du liquide.

Nous nous rendons compte maintenant que, tout au moins dans le

cas particulier que nous avons envisagé, la réalité est encore plus complexe. D'une part, les films adsorbés par le solide sont ensuite plus ou moins partiellement désorbés par le liquide, d'autre part un processus tendant à modifier la structure du liquide au voisinage du solide intervient probablement aussi pour modifier l'angle de raccordement. Si nous considérons en outre que la surface à la périphérie de la goutte adsorbe préférentiellement les vapeurs du liquide, nous voyons que la goutte s'étale sur une surface de plus en plus différente de celle sur laquelle elle a été déposée.

Par conséquent, ainsi que nous l'avons noté à la fin du chapitre 8, il est pratiquement impossible de définir avec précision la surface sur laquelle la goutte est déposée depuis quelque temps. La seule surface qu'il soit possible de connaître est celle qui n'a pas encore été en contact avec le liquide : dès la déposition de celui-ci une transformation commence, rapide à son début, qui est la cause de l'évolution de l'angle de raccordement.

Le phénomène d'étalement d'un liquide sur un solide est donc un ensemble extrêmement complexe, qu'il est actuellement impossible de déterminer avec exactitude.

D - REponses AUX DEUX QUESTIONS POSEES A L'ORIGINE DE CE TRAVAIL -

Comme nous l'avons indiqué dans notre introduction, les travaux que nous avons relatés ont été entrepris pour répondre à deux questions :

- Existe-t-il un moyen simple, et théoriquement valable pour mesurer le travail d'adhésion ?
- Quelles sont les raisons qui légitiment son utilisation ou éventuellement son rejet ?

A la première de ces questions, l'analyse de la bibliographie fournit la réponse suivante :

La mesure de l'angle de raccordement des systèmes solide-liquide constitue apparemment un moyen simple et commode permettant la mesure du travail d'adhésion. Cependant, l'équation de YOUNG-DUPRE, sur laquelle repose ce procédé, doit être envisagée dans un sens limité et précis.

Sous la forme

$$W_A(SV^0, L) = \gamma_{LV^0}(1 + \cos.\theta)$$

elle correspond au travail d'adhésion d'un liquide et d'un solide recouvert d'un film en équilibre avec la vapeur saturée du liquide. Comme ce film adsorbé diminue considérablement l'énergie attractive du solide, il était logique d'employer un liquide à tension de vapeur aussi basse que possible. Ainsi on pouvait espérer à priori mesurer un travail d'adhésion $W_{A(SV^0, L)}$ aussi voisin que possible du travail réel d'adhésion $W_{A(S, L)}$.

Mais les expériences effectuées pour répondre à la deuxième question nous ont mis en présence d'un fait nouveau et inattendu : l'évolution de l'angle de raccordement. Ce phénomène, dont l'étude a par ailleurs été fructueuse, constitue un obstacle insurmontable dans la détermination du travail d'adhésion. En effet, cette évolution traduit le déroulement d'un phénomène complexe à l'interface, qui rend impossible la définition précise de l'état de surface du solide sous-jacent. Si au contraire on recouvre artificiellement le solide d'un film de molécules du liquide, la couche ainsi engendrée est beaucoup plus épaisse que celle qui correspondrait à l'équilibre du solide et de la vapeur saturée du liquide dans les conditions de la mesure. On sort ainsi des conditions théoriques requises pour justifier l'emploi de l'équation de YOUNG-DUPRE, en même temps qu'on perd tout l'avantage qu'il y avait à utiliser un liquide très peu volatil.

Notre conclusion sera donc nette : la mesure du travail d'adhésion solide-liquide, basée sur l'équation de YOUNG-DUPRE modifiée par HARKINS ne conduit à aucun résultat d'intérêt pratique. L'étude des angles de raccordement solide-liquide, si elle fournit des renseignements intéressants sur la formation des couches adsorbées, ne permet pas de mesurer le travail d'adhésion solide-liquide. Pour atteindre ce but, il faudra recourir aux nouvelles méthodes thermodynamiques.

CARACTERISTIQUES DES SURFACES EMPLOYEES

N°	Nature	Mode d'obtention de la surface	Déshydratation superficielle
C ₁	Cuivre	Polissage électrolytique	2 mois sur P ₂ O ₅ à pression normale
C ₂	"	Polissage électrolytique	2 mois sur P ₂ O ₅ à pression normale
C ₃	"	Polissage électrolytique	2 mois sur P ₂ O ₅ à pression normale
C ₄	"	Polissage électrolytique	1 mois sur P ₂ O ₅ à pression normale
C ₅	"	Polissage électrolytique	11 jours sur P ₂ O ₅ sous 10 ⁻⁴ mm.Hg.
C ₆	"	Polissage électrolytique en 3 stades	17 jours sur P ₂ O ₅ sous 10 ⁻⁴ mm.Hg.
C ₇	"	Polissage électrolytique + attaque à NO ₃ H dil.	20 jours sur CaCl ₂ à pression norm.
C ₈	"	Polissage mécanique	20 jours sur CaCl ₂ à pression norm.
C ₉	"	Polissage électrolytique	6 jours sur P ₂ O ₅ à pression norm.
C ₁₀	"	Polissage électrolytique	20 jours sur CaCl ₂ à pression norm.
C ₁₁	"	Polissage électrolytique	26 jours sur P ₂ O ₅ à pression norm.
C ₁₂	"	Vaporisation sous vide sur un plan de verre	4 mois sur P ₂ O ₅ à pression normale
C ₁₃	"	Polissage électrolytique	21 jours sur P ₂ O ₅ à pression norm.
C ₁₄	"	Polissage électrolytique	21 jours sur P ₂ O ₅ à pression norm.
C ₁₅	"	Polissage électrolytique	30 minutes sur P ₂ O ₅ sous 10 ⁻² mm.Hg.
Q ₁	Quartz	Polissage mécanique ⊥ ∧ 6	4 mois sur P ₂ O ₅ à pression norm.
Q ₂	"	Polissage mécanique ⊥ ∧ 6	Sous vide à 550°
Q ₃	"	Polissage mécanique ⊥ ∧ 6	8 jours sur P ₂ O ₅ à pression norm.
Q ₄	"	Polissage mécanique ⊥ ∧ 6	8 jours sur P ₂ O ₅ à pression norm.
Q ₅	"	Polissage mécanique ⊥ ∧ 6	30 minutes sous vide à 550°
Q ₆	"	Polissage mécanique ⊥ ∧ 6	3 heures sous vide à 550°
Q ₇	"	Polissage mécanique ⊥ ∧ 6	sous vide à 550°
Q ₈	"	Polissage mécanique ⊥ ∧ 6	sous vide à 550°
Q ₉	"	Polissage mécanique ⊥ ∧ 6	
S ₁	Spath	Clivage	1 jour sur P ₂ O ₅ à pression normale

Conservation avant emploi	Traitement superficiel par les vapeurs du phosphate de tricrésyle
Dans l'azote sec Dans l'azote sec Dans l'azote sec Dans l'azote sec Dans l'air sec Employé immédiatement Dans l'air sec Dans l'air sec Dans l'air sec Dans l'air sec Dans l'azote sec Dans l'azote sec Dans l'azote sec Dans l'azote sec Employé immédiatement	1 heure sous 0.1 mm. Hg à 15°5 8 jours sous 0.1 mm. Hg à 16° ± 3° 1 jour sous 10⁻⁴ mm. Hg à 17° ± 2° 17 jours sous 10⁻⁴ mm. Hg à 17° ± 2° 26 j. à pression et température ordinaires 4 mois à température et pression ordinaires
Dans l'azote sec Dans l'azote sec Dans l'azote sec Dans l'azote sec Dans l'azote sec Dans l'azote sec Dans l'azote sec Dans l'azote sec Dans l'eau bidistillée 8 jours	1 heure sous 1 mm Hg. à 100° 1 heure sous 0.1 mm Hg. à 100° 1 heure sous 0.1 mm. Hg. à 175° 1 heure sous 0.1 mm. Hg. à 175° 2 heures sous 0.1 mm. Hg. à 175°
Dans l'air sec	

N°	Nature	Mode d'obtention de la surface	Déshydratation superficielle
V ₁	Verre	Polissage mécanique	8 jours sur P ₂ O ₅ à pression norm.
V ₂	"	Polissage mécanique	Sous vide à 550°
V ₃	"	Polissage mécanique	10 jours sur P ₂ O ₅ à pression norm.
V ₄	"	Polissage mécanique	30 minutes sous vide à 550°
V ₅	"	Polissage mécanique	3 heures sous vide à 550°
V ₆	"	Polissage mécanique	3 heures sous vide à 550°
V ₇	"	Polissage mécanique	1 heure sous vide à 550°
Al ₁	Aluminium	Polissage électrolytique	7 jours sur P ₂ O ₅ à pression norm.
Al ₂	"	Polissage électrolytique	7 jours sur P ₂ O ₅ à pression norm.
Al ₃	"	Polissage électrolytique	7 jours sur P ₂ O ₅ à pression norm.
Ac ₁	Acier inox	Polissage électrolytique	15 jours sur P ₂ O ₅ à pression norm.

Conservation avant emploi	Traitement superficiel par les vapeurs du phosphate de tricrésyle
Dans l'air sec Dans l'air sec Dans l'air sec Dans l'air sec Dans l'air sec Dans l'air sec Dans l'air sec	1 heure sous 0.1 mm. Hg. à 175° 1 heure sous 1 mm. Hg. à 100° 2 heures sous 10^{-3} mm. Hg. à 175°
Dans l'air sec Dans l'air sec Dans l'air sec	1 heure sous 0.1 mm. Hg. à 175° 14 jours sous 10^{-4} mm. Hg. à $16^{\circ} \pm 3^{\circ}$
Dans l'air sec	10 jours sous 10^{-4} mm. Hg. à $15^{\circ} \pm 3^{\circ}$

BIBLIOGRAPHIE

=====

Les nombres entre crochets sont les références du bulletin analytique
du Centre National de la Recherche Scientifique (Paris)

- (1) Ablett (R.). Phil. Mag. (1923). 46. 244.
- (2) Adam (NK). The Physics and Chemistry of Surfaces - Oxford University Press - London - (1941).
- (3) Adam (NK). Nature - (1945). 156. 284.5. [6-10260]
- (4) Adam (NK). Jessop (O). J. Chem. Soc. (1925). 127. 1863.
- (5) Adam (NK). Morell. J.Soc.Chem.Industry. (1934). 53. 255 T.
- (6) Addison (CC). J.Chem.Soc. (1945). 354.9 [6-12888]
- (7) Allen (AO). Kivoll (A). Ryan (LW). Murray (CA). Protective and decorative Coatings. - IV. Special Studies. London. Chapman and Hall.(1944). Reimp. 1946. vol. IV. 1.79. [9-9880]
- (8) Aniansson (G). Nature. (1950). 165. 357.
- (9) Antonoff (G). Phil. Mag. (1926). 2. 1258.
- (10) Antonoff (G). Phil. Mag. (1927). 3. 792
- (11) Antonoff (G). Ann. der Physik. (1939). 35. 84
- (12) Antonoff (G). J.Phys.Chem.(1942). 46. 497.9. [7-16027]
- (13) Antonoff (G). Rubber Age (1946). 60. 187
- (14) Aron (JA.B)-Frenkel (JA.1). Zh. eksper.teor.fiz. SSSR. (1949). 19. 807.13 - [11.19128]
- (15) Aron (JA.B)- Pavlova (MV) - Zh.fiz.Khim. SSSR. (1948). 22. 1251.5 [11-8007]
- (16) A S T M Committee D-14 on Adhesives. Subcommittee I on Strength Properties - Tentative Method of test for tensile properties of Adhesives. (28 Août 1944).
- (17) Bangham (DH). Trans. Far. Soc. (1937). 33. 805.
- (18) Bangham (DH). J. Chem.Phys. (1946). 14. 352.3. [7-27428]

- (¹⁹) Bangham (DH). Fakhoury (N) - Mohamed (AF). Proc.Roy.Soc. (1932). 138.A. 162.
- (²⁰) Bangham (DH) Fakhoury (N) Mohamed (AF). Proc. Roy.Soc. (1934). 147.A. 152.
- (²¹) Bangham (DH). Mosallam (S). Proc.Roy.Soc.(1938). 166.A. 559.
- (²²) Bangham (DH). Razouk - Trans.Far.Soc. (1937). 33. 1459.
- (²³) Bangham (DH). Razouk - Proc.Roy.Soc. (1938). 166.A. 572.
- (²⁴) Bartell (FE). J.Phys.Chem. (1930). 34. 1399.
- (²⁵) Bartell (FE). in Colloid Chemistry (Alexander). The Chemical Catalog Company Inc. New York (1931). III.41
- (²⁶) Bartell (FE). Laboratory Manual of Colloid and Surface Chemistry - Edwards Brothers Inc. Ann. Arbor. Mich. (1938). 85.
- (²⁷) Bartell (FE)- Bartell (LS). J.Am.Chem.Soc. (1934). 56. 2205.
- (²⁸) Bartell (FE). Benner (FC). J.Phys.Chem.-(1942). 46. 847.59 [7-23184]
- (²⁹) Bartell (FE) Bristol (KE). J.Phys.Chem. (1940). 44. 86.101
- (³⁰) Bartell (FE). Cardwell (EH). J.Am.Chem.Soc. (1942). 64. 494.7 [8-8215]
- (³¹) Bartell (FE). Cardwell (EH). J.Am.Chem.Soc.(1942). 64. 1530 [10-20774]
- (³²) Bartell (FE)- Cardwell (EH) -J.Am.Chem.Soc.(1942). 64. 1641 [10-20775]
- (³³) Bartell (FE). Case-Brown - J.Am.Chem.Soc.(1933). 55. 2769
- (³⁴) Bartell (FE). Culberston.Miller - J.Phys.Chem.(1936). 40. 881.
- (³⁵) Bartell (FE). Greager - Ind.Eng.Chem. 1929. 21. 1248.
- (³⁶) Bartell (FE). Hatch. Colloid Symposium Monograph (1934). 11. II.
- (³⁷) Bartell (FE). Jennings (HY). J.Phys.Chem.(1934). 38. 495.501.
- (³⁸) Bartell (FE). Merrill (EJ). J.Phys.Chem.(1932). 36. 1178.
- (³⁹) Bartell (FE). Miller - Ind.Eng.Chem. (1928). 20. 738.
- (⁴⁰) Bartell (FE). Miller - Ind.Eng.Chem.(1932). 24. 335.
- (⁴¹) Bartell (FE). Miller - J.Phys.Chem. (1936). 40. 889.
- (⁴²) Bartell (FE). Osterhof - Colloid Symposium Monograph.(1927). 5. 113

- (43) Bartell (FE) - Osterhof - Ind.Eng.Chem. (1927). 19. 1277.
- (44) Bartell (FE) - Osterhof - Z.Phys.Chem. (1927). 130. 715.
- (45) Bartell (FE) - Osterhof - J. Phys.Chem.(1933). 37. 543.
- (46) Bartell (FE) - Smith. Ind.Eng.Chem. (1929). 21. 1102.
- (47) Bartell (FE) - Walton. J.Phys.Chem. (1934). 38.501.
- (48) Bartell (FE) - Withney - J.Phys.Chem. (1932). 36. 3115.
- (49) Bartell (FE) - Wooley (AE). J.Am.Chem.Soc. (1933). 55. 3518.
- (50) Bartell (FE) - Zuidema. J.Am.Chem.Soc. (1936). 58. 1449.
- (51) Bashforth - Adams. An Attempt to test the theory of Capillary Action
Cambridge (1883).
- (52) Bate (AE) - Proc.Phys.Soc. (1941). 53. 403.9 - [6-7706]
- (53) Baxter (S) - Nature (1950). 165. 198.
- (54) Baxter-Cassie J.Text.Inst. (1945). 36. T.67.
- (55) Bernard (R) - Hirtz (J). C.R. Acad.Sci. (1949).228. 1859.61.
[10-60941]
- (56) Bernard (R)-Hirtz (J). C.R.Acad.Sci. (1949).229. 120.1. [10-67702]
- (57) Bernard (R). Hirtz (J). J.Chim.Phys. (1950).47. 95.98. [11-29849]
- (58) Bernard (R). Davoine (F). Hirtz (J). C.R.Acad.Sci. (1951). 232.
1826.8.
- (59) Bickerman (JJ). Proc.Roy.Soc.(1939)- 170 A. 130.
- (60) Bickerman (JJ). J.Soc.Chem.Ind. (1941). 60.T.23.4
- (61) Bickerman (JJ). J.Chem.Phys.(1941). 2.880 [7-13562]
- (62) Bickerman (JJ). J.Colloïd.Sci. (1947).2. 163.75 [9-1448]
- (63) Blodgett. J.Am.Chem.Soc. (1934). 56. 495.
- (64) Blodgett. J.Am.Chem.Soc. (1935). 57. 1007.
- (65) Bosanquet (CH) - Hartley (H). Phil.Mag.(1921). 42.456.62.
- (66) Boswell - Dilworth - J.Phys.Chem. (1925). 29.1489.
- (67) Bowden (FP). Physik-Zeits-Sowjetunion (1933).4.185.96.

- (⁶⁸) Boyd (GE) - Livingstone (HK). J.Am.Chem.Soc. (1942). 64. 2383.8 8-2042
- (⁶⁹) Brager(A).Schuchowitzky (A). Acta Physicochim.URSS. (1946). 21.13.22
- (⁷⁰) Bridgman.- J.Am.Chem.Soc. (1938). 60 .530.
- (⁷¹) Brown (RC). Proc.Phys.Soc. (1947). 59.429.48. 9-1512
- (⁷²) Browne (FL). Brouse (D). Ind.Eng.Chem. (1929). 21.74.9.
- (⁷³) Browne (FL). Truax (TR). Colloid Symposium Monograph (1926). 4.258.69.
- (⁷⁴) Brunauer (S). The adsorption of gases and vapours London.Oxford University - (1944).I.239.
- (⁷⁵) Bruyne (N.A. de) - Aircraft Engineer (1939). 18. 51.
- (⁷⁶) Bruyne (NA. de)- Paint Technol. (1944). 9.211.3. [6-6667]
- (⁷⁷) Bruyne (NA.de). J.Sci.Instrum. (1947). 24. 29.35 [8-29062]
- (⁷⁸) Budgett - Proc.Roy.Soc. (1912). 86.A. 25.
- (⁷⁹) Campbell - USP - 2.329.456 (14 Sept.1943). Carbid and Carbon Chemical Corp.
- (⁸⁰) Carter - Jones - Trans.Far.Soc. (1934). 30. 1028.
- (⁸¹) Carver-Hovorka - J.Am.Chem.Soc. (1925). 47. 1325.
- (⁸²) Cary - Rideal. Proc.Roy.Soc.(1925). 109.A. 301.
- (⁸³) Cassie (ABD)- Disc. Faraday Soc. (1948). 3.11-6; 94-129.[10-31816]
- (⁸⁴) Cassie (ABD) - Baxter (S) - Trans.Far.Soc.(1944). 40.546.51. [6.141]
- (⁸⁵) Coghill - Anderson..J.Phys.Chem.(1918). 22.237.
- (⁸⁶) Coghill-Anderson. US. Bureau of Mines Techn.Paper (1923). 262.47
- (⁸⁷) Courtney-Pratt (JS). Nature (1950). 165.347.
- (⁸⁸) Crow (TB). J.Soc.Chem.Ind.(1924). 43.65 T. 68 T.
- (⁸⁹) Crowell (AD). Farnsworth (HE). Bull.Amer.Phys.Soc.(1950). 25.48.
[11-19133]
- (⁹⁰) Davis (NS). Curtiss (HA). Ind.Eng.Chem.(1932). 24.1137.
- (⁹¹) Davis (RT). DE WITT (TW)- Emmett (PH). J.Phys.Chem.(1947). 51. 1232.
- (⁹²) Delmonte (J). Pacific Plastics- (1944). 2.14.
- (⁹³) Delmonte (J). The Technology of Adhesives - Reynolds Publishing Corp. N.Y.(1947). Chap. 14. p. 322-51.

- (⁹⁴) Derjagin (BV). Z.Physik. (1933).84.657.
- (⁹⁵) Derjagin (BV). Acta Physicochim. URSS. (1939). 10.153.
- (⁹⁶) Derjagin (BV). Acta Physicochim. URSS. (1940).12.182.
- (⁹⁷) Derjagin (BV). C.R. Acad.Sci.URSS. (1946). 51.361.4 [8-25548]
- (⁹⁸) Derjagin (BV). Krotova (NA). Usp.fiz. Nauk. SSSR.(1948).36.387.406
[10-60943]
- (⁹⁹) Derjagin (BV). Krotova (NA).Dokl.Akad.Nauk. SSSR (1948) 61.849.52
[10-69359]
- (¹⁰⁰) Derjagin (BV). Kussakow (M). Bull.Acad.Sci.URSS.(1936). 741.
- (¹⁰¹) Derjagin (BV). Obuchow (E). Acta Physico chim.URSS.(1936).5.1.
- (¹⁰²) Devaux (H). J.Phys.Radium. (1923).4.293.
- (¹⁰³) Devaux (H). J.Phys.Radium (1923). 4.184.S.
- (¹⁰⁴) Devaux (H). J.Phys.Radium (1925).6.90.S
- (¹⁰⁵) Devaux (H). Koll.Z. (1932).58.266.
- (¹⁰⁶) Devaux (H). Sur les phénomènes de mouillabilité et les applications
de ces phénomènes - Hermann. Paris (1942).
- (¹⁰⁷) De Witt. Ind.Eng.Chem.Anal.Ed.(1930). 2.424.
- (¹⁰⁸) Dognon (A). Gougerot (L). J.Chim.Phys.(1943).40.127.32- [4-7862]
- (¹⁰⁹) Doolittle (AK) Powel (OM) - Paint Oil and Chem.Rev.(1944). 107.
9-11; 40.
- (¹¹⁰) Doss (KS). RAO (BS). Ind.Acad.Sci.Bengalore.A. (1938).7.113.
- (¹¹¹) Dunken-Fredenhagen - Wolf - Koll.Z. (1942).101.20.
- (¹¹²) Dupre - Théorie mécanique de la chaleur. Paris (1869).p.393.
- (¹¹³) Durau (F). Ann.der Physik - (1928).87.365.
- (¹¹⁴) Edser - 4 th. Report on Colloid Chemistry. British Assoc. Advancement
Sci. (1922).263.
- (¹¹⁵) Eichborn (JL.von) - Koll.Z.(1944).107.107.28 [5-9539]
- (¹¹⁶) Eichborn (JL.von) - Koll.Z.(1944).109.62.78 [7-20404]
- (¹¹⁷) Eley (DD). Pepper (DC). Trans.Far.Soc.(1946).42.697.702 [8-3397]

- (¹¹⁸) Enright (DP) Sonders (DP) Weyl (WA). J.Appl.Phys.(1949).20.1011.2
[11-8009]
- (¹¹⁹) Enright (DP). Sonders (DP). Weyl (WA). J.Appl.Phys.(1950).21.
338.44 [11-8009]
- (¹²⁰) Eversole (WG). Lahr (PH).J.Chem.Phys.(1941).2.530.4 [6-H.155]
- (¹²¹) Fischer (JC). Dunn (CG). General Electric Research Laboratory Report
n° RL.463 (novembre 1950)
- (¹²²) Forest Products Lab. Reprint n° 1340.(1941).
- (¹²³) Fowkes. Harkins. J.Am.Chem.Soc.(1940). 62. 3377.86.
- (¹²⁴) Fox (W). J.Chem.Phys.(1942).10.623.8 [7-13553]
- (¹²⁵) Frenkel (JA.I). J.Phys.USSR.(1945).2.392.
- (¹²⁶) Frenkel (JA.I). Zh.eksper.teor.fiz. SSSR (1948).18.659.67 [10-61218]
- (¹²⁷) Freundlich (H). Kapillar Chemie. Leipzig (1900) I.223.
- (¹²⁸) Freundlich (H). Colloid and Capillary Chemistry (1926).157.
- (¹²⁹) Freundlich (H). Kapillar Chemie. Leipzig (1930).
- (¹³⁰) Fuchs (N). Koll.Z.(1936).71.145.
- (¹³¹) Fuller (GW). These Stanford University.(1938)
- (¹³²) Gans (DM). J.Phys.Chem.(1945).49.165.6. [7-10362]
- (¹³³) Gibbs (JW). Trans.Conn.Acad.(1876).III.439.
- (¹³⁴) Gibbs (JW). Collected Works - Longmans Green and Co.N.Y.(1928).314.
- (¹³⁵) Gregg (SJ). J.Chem.Phys.(1948).16.549.50. [10-20773]
- (¹³⁶) Gregg (SJ). J.Chem.Soc.(1942).696.706.
- (¹³⁷) Guastalla (LP). CR.Acad.Sci.(1950).230.824.5. [11-19129]
- (¹³⁸) Guastalla (J). Guastalla (LP). CR.Acad.Sci.(1948).226.2054.6
[9 - 42288]
- (¹³⁹) Guastalla (LP). Guastalla (J). Memor.Serv.Chim.Etat. (1948).34.
373.9 [11-8008]
- (¹⁴⁰) Guastalla (LP) - Guastalla (J). CR.Acad.Sci.(1949).228.1575.7
[10-61219]
- (¹⁴¹) Guastalla (LP). Guastalla (J). J.Chim.Phys. Phys.Chim.Biol.(1949).
46.440 [11-8026]

- (¹⁴³) Gurney (C). Proc.Phys.Soc.(A).(1949).62.639.48
- (¹⁴⁴) Haller. Koll.Z.(1931).54.7.
- (¹⁴⁵) Hardy (WB). Phil.Mag.(1919).38.49.55.
- (¹⁴⁶) Hardy (WB). Nottage (M).Proc.Roy.Soc.(A).(1926).112.62.75.
- (¹⁴⁷) Hardy (WB). Nottage (M). Proc.Roy.Soc.(A).(1928).118.209.29
- (¹⁴⁸) Harkins (WD). in Colloid Chemistry (Alexander). The Chemical Catalog Company Inc. New York (1931) I. p.192.
- (¹⁴⁹) Harkins (WD). J.Chem.Phys.(1941).9.552.
- (¹⁵⁰) Harkins (WD). J.Chem.Phys.(1942).10.268.73. [7-5638]
- (¹⁵¹) Harkins (WD). Amer.Assoc.Adv.Sci.Pub.nº21. Washington DC(1943) p.40
- (¹⁵²) Harkins (WD). Science.(1945).102.292.5. [7-3344]
- (¹⁵³) Harkins (WD). in: Colloid Chemistry, theoretical and applied - Rheinhold Publ. Corp. New York. (1946) VI - 1-76 [9-18197]
- (¹⁵⁴) Harkins (WD). in: Advances in Colloid Chemistry (Alexander). Rheinhold Publ.Corp.New York (1946). VI.
- (¹⁵⁵) Harkins - Anderson - J.Am.Chem.Soc.(1937).59.2189.
- (¹⁵⁶) Harkins - Brown - J.Am.Chem.Soc.(1919).41.499.
- (¹⁵⁷) Harkins (WD). Dahlstrom - Indl.Eng.Chem.(1930).22.897.902.
- (¹⁵⁸) Harkins - Feldman - J.Am.Chem.Soc.(1922).44.2665.
- (¹⁵⁹) Harkins - Fowkes - J.Am.Chem.Soc.(1938).60.1511.2.
- (¹⁶⁰) Harkins (WD). Jordan (HF). J.Am.Chem.Soc.(1930).52.1751.
- (¹⁶¹) Harkins (WD). Jura (G). J.Chem.Phys.(1943).11.560.1. [7-11063]
- (¹⁶²) Harkins (WD). Jura (G). J.Chem.Phys.(1944).12.112.3 [6-5900]
- (¹⁶³) Harkins (WD). Jura (G). J.Am.Chem.Soc.(1944).66.919.27 [6-2959]
- (¹⁶⁴) Harkins (WD). Jura (G). J.Am.Chem.Soc.(1944).66.1356.
- (¹⁶⁵) Harkins (WD). Jura (G). J.Am.Chem.Soc.(1946).68.1941.
- (¹⁶⁶) Harkins (WD). Livingstone (HK). J.Chem.Phys. (1942). 10.342.56
[7-11059]
- (¹⁶⁷) Heidebroek (E). Angew. Chem.(1941).54.85.

- (¹⁶⁸) Heim (GAM). Röder (HL). Chem. Weekblad.(1942) 39.538.42 [3.C.679]
- (¹⁶⁹) Henniker (JC). Rev.Mod.Phys.(1949).21.322.39
- (¹⁷⁰) Hensley (JW). Long (AO). Willard (JE). J.Am.Chem.Soc. (1948).70.
3146.7. [10-31837]
- (¹⁷¹) Herbert (JBM). Trans.Far.Soc.(1930).26.118.
- (¹⁷²) Herstad - Koll.Z.(1931).55.169.
- (¹⁷³) Hirtz (J). Bernard (R). J.Chim.Phys.(1951).48.48.55.
- (¹⁷⁴) Hofrichter (CH). Mc Laren (AD). Ind.Eng.Chem.(1948).40.329.31.
- (¹⁷⁵) Hohn (H). Lange (E). Phys.Z.(1935).36.603.
- (¹⁷⁶) Holderer. CR. Acad.Sci.(1934).199.1046.
- (¹⁷⁷) Holmes (J). Emmett (PH). J.Phys.Chem.(1947).51.1262.
- (¹⁷⁸) Huggins. J.Org.Chem.(1936).1.407.
- (¹⁷⁹) Hull (AW) Burger (EE). Physics.(1934).5.384.
- (¹⁸⁰) Hunten-Maas. J.Am.Chem.Soc.(1929).51.156.
- (¹⁸¹) Jacquet (J). CR.Acad.Sci.(1935).201.1473.
- (¹⁸²) Johansson - USP. 1.991.854 (19 févr.1935)
- (¹⁸³) Jones. Engeneering Encyclopedia - New York City Industrial Press.Co.
(1941).p.541.
- (¹⁸⁴) Jura (G). Harkins (WD). J.Am.Chem.Soc.(1944).66.1356.62. [7-16894]
- (¹⁸⁵) Jura (G). Harkins (WD). J.Am.Chem.Soc.(1946).68.1941.52 [8-25559]
- (¹⁸⁶) Kejer (NP). Usp.Khim. SSSR.(1950).19.59.87 [11-39957]
- (¹⁸⁷) Kelvin (Lord) - Popular lectures and addresses (1891).I.
- (¹⁸⁸) Kneen (E). Benton (WW). J.Phys.Chem.(1937).41.1195.1203.
- (¹⁸⁹) Konstantinova (WP). Acta. Physicochim.URSS.(1934).1.286.95.
- (¹⁹⁰) Lambert (B). Forster (AG). Proc.Roy.Soc.(A).(1932).136.375.
- (¹⁹¹) Langmuir (I). Trans.Far.Soc.(1920).15.62.
- (¹⁹²) Langmuir (I). Schaeffer - Sobotka - J.Am.Chem.Soc.(1937).59.1751.
- (¹⁹³) Langmuir (I). Schaeffer - J.Am.Chem.Soc.(1937).59.2400.

- (¹⁹⁴) Langmuir (I). Science (1938).87.493.
- (¹⁹⁵) Langmuir (I). Amer.Ass.Adv.Sci.Publ.n°7 .
Recent Advances in surface Chemistry and Chem. Phys.(1939).9-18.
- (¹⁹⁶) Laplace (PS) - Mécanique céleste - IV. Supplément - Paris (1807).
- (¹⁹⁷) Laporte (F) - Thèse Paris (1949) [11-19127]
- (¹⁹⁸) Lehner - J.Chem.Soc. (1926). 2. 1785.
- (¹⁹⁹) Lennard-Jones (JE). Taylor (PA). Proc.Phys.Soc.(1925).109.476.
- (²⁰⁰) Lennard-Jones (JE) Dent (BM). Trans.Far.Soc.(1928).24.92.108.
- (²⁰¹) Lennard-Jones (JE). Dent (BM). Proc.Roy.Soc.A.(1928).121.256.
- (²⁰²) Lennard-Jones (JE). Dent (BM).Phil.Mag.(1929).8.530.
- (²⁰³) Lipsett (SG). Johnson (FMG). Mass (O).J.Am.Chem.Soc.(1927).49.925
et 1940.
- (²⁰⁴) Lipsett (SG). Johnson (FMG). Mass (O). J.Am.Chem.Soc.(1928).50.2701.
- (²⁰⁵) Mc.Bain (JW). Report n°1 of Adhesive Research Commission -
H.M. Stationery Office - London (1922)
- (²⁰⁶) Mc Bain (JW) - Report n°2 of Adhesive Research Commission
H.M. Stationery Office - London (1926).
- (²⁰⁷) Mc Bain (JW) - Report n°3 of Adhesive Research Commission
H.M. Stationery Office - London (1932).
- (²⁰⁸) Mc Bain (JW) - Sorption of gases and vapours by solids.
- (²⁰⁹) Mc Bain (JW) - Hopkins (D). J.Phys.Chem.(1925).29.188.
- (²¹⁰) Mc Bain (JW) - Hopkins (D). J.Soc.Chem.Ind.(1925).44.29.213.
- (²¹¹) Mc Bain (JW). Hopkins (D). J.Phys.Chem.(1926).30.114.
- (²¹²) Mc Bain (JW). Lee (WB). Ind.Eng.Chem.(1927).19.1005
- (²¹³) Mc Bain (JW). Lee (WB). Proc.Roy.Soc.A.(1927).113.606.20
- (²¹⁴) Mc Bain (JW). Lee (WB). J.Phys.Chem.(1927).31.1674.80.
- (²¹⁵) Mc Bain (JW). Lee (WB). J.Phys.Chem.(1928).32.1178.84.
- (²¹⁶) MacDougall (G). Okrent (C). Proc.Roy.Soc.A.(1942).180.151.73.
[5-3023]

- (²¹⁷) Mack (GL). J.Phys.Chem.(1936).40.159.69.
- (²¹⁸) Mack (GL).Lee (DA). J.Phys.Chem.(1936).40.169.74
- (²¹⁹) Mc Laren (AD). J.Polym.Sci.(1948).3.652.62 [10-42841]
- (²²⁰) Margenau (H). Pollard (WG). Phys.Rev.(1941).60.128.34. [3-G.395]
- (²²¹) Mellor - Comprehensive Treatise on inorganic and theoretical Chemistry-
Longmans, Green and Co. London. (1922).I.495.
- (²²²) MICHAUD (F). J.Chim.Phys.(1939).36.23.35.
- (²²³) Miller (NF). J.Phys.Chem.(1941).45.1025.45 [3.C.149]
- (²²⁴) Miller (NF). J.Phys.Chem.(1946).50.300.19. [8.2041]
- (²²⁵) Morlock (R) - Journées des états de surface. Paris. 23-26 Octobre 1945
Office professionnel général de la transformation des métaux.
Paris (1946).219.22. [9-18185]
- (²²⁶) Morlock - Recherches sur les champs de force superficiels et l'éta-
lement des liquides - Thèse Marseille (1946).
- (²²⁷) Moses (S). Ind.Eng.Chem.(1949).41.2338.42 [11-7925]
- (²²⁸) Moses (S) Witt (RK). Ind.Eng.Chem.(1949).41.2334.38 [11-7924]
- (²²⁹) Neuhausen. Patrick. J.Am.Chem.Soc.(1921).43.1844.
- (²³⁰) Newmann (FH) Searle (VAL). The general properties of matter. Benⁿ.
London (1933). 2° ed.148.
- (²³¹) Nietz - J.Phys.Chem.(1928).32.255.
- (²³²) Obreimow (JW). Proc.Roy.Soc.A.(1930).127.290.
- (²³³) Owen - Dufton. Proc.Phys.Soc.(1925).38.204.
- (²³⁴) O'Kane - Westgate - Glover - Lowry - N.H. Agr.Expt. Station.Tech.
Bull.39.(1930).
- (²³⁵) Patrick - Grimm. J.Am.Chem.Soc.(1921).43.2144.
- (²³⁶) Pease (DC). J.Phys.Chem.(1945).49.107.10. [7-10361]
- (²³⁷) Perard - Bull.Soc.Phys.(1922).22.
- (²³⁸) Perard. Maudet. Etudes sur les étalons à bouts plans. Travaux et
Mémoires du Bureau International des Poids et mesures. Paris.
(1921).17.

- (²³⁹) Petersen (W) - Schwimm'aufbereitung - Dresden und Leipzig.(1936).
- (²⁴⁰) Petrjanov (I) Rosenblum (N) - Dokl.Akad.Nauk. SSSR.(1948).61.661.4
[10-69579]
- (²⁴¹) Picard (RG). Duffendack (OS) - Physics (1943).14.291.
- (²⁴²) Pockels (A). Phys.Z.(1914).15.39.
- (²⁴³) Pockels (A) - Koll.Z.(1933).62.1.
- (²⁴⁴) Poincare (H). Capillarité.(1895).
- (²⁴⁵) Poletika (NV). Curtiss Wright Co. Res.Lab.Report N°- WE-170-M.2.
(Nov.1943).
- (²⁴⁶) Pollard (WG). Phys.Rev.(1942).61.740. [5-16391]
- (²⁴⁷) Pollard (WG) - Margenau (H). Phys.Rev.(1940).57.557.
- (²⁴⁸) Poynting. Thomson. Properties of matter (1909).156.
- (²⁴⁹) Raether (H). Métaux et Corrosion. (1947).22.2.17.
- (²⁵⁰) Rayleigh. Phil.Mag.(1890).30.397.
- (²⁵¹) Razouk (RI). Salem (AS). J.Phys.Colloïd.Chem.(1948).52.1208.27
[10-31842]
- (²⁵²) Reh binder (P). Bull.Acad.Sci.URSS (1936).707.
- (²⁵³) Reh binder (P). Trans.Far.Soc.(1940).36.295.
- (²⁵⁴) Reh binder (P). in. The electrical double layer. Gurney and Jackson.
London. Edimbourg. (1940) III. 295.305- [9-37129]
- (²⁵⁵) Reh binder (P). Lipetz (M). Rimskaja (M). Taubman (A). Koll.Z.(1933).
65.268.
- (²⁵⁶) Richard - Carver. J.Am.Chem.Soc.(1921).43.827.
- (²⁵⁷) Rideal (EK). Introduction to surface Chemistry,Cambridge University
Press (1930).25.
- (²⁵⁸) Rinker (RC). Kline (GM). Mod.Plastics.(1945).23. Octobre:pp.157-63;
196; 198;200;202;204;206;208;210;212;214.Novembre: pp.
164.8; 208.
- (²⁵⁹) Rinker (RC). Kline (GM). Am.Soc.Test.Mat. Symposium on Adhesives
(1945).II. 12.24.

- (²⁶⁰) Rinker (RC). Kline (GM). N.A.C.A. Techn. Note 989 (août 1945)
- (²⁶¹) SAAL (RNJ). Chem.Weekblad.(1942).39.91.
- (²⁶²) Saal (RNJ). Kautschuk.(1942).18.109.11. [3.N.2015]
- (²⁶³) Scholberg (HM). Wetzel (WW). J.Chem.Phys.(1945).13.448 [7-367]
- (²⁶⁴) Sears (GW). J.applied.Phys.1950.21.721.
- (²⁶⁵) Seiler (CJ). Mac Laren (AB). Am.Soc.test.mat.Bull. (1948).155.50.2.
[10-41692]
- (²⁶⁶) Seiler (CJ). Mac Laren (AB). Paper Mill News (1948).71.128
[10-41693]
- (²⁶⁷) Shuttleworth (R). Bailey (GLJ). Disc.Far.Soc.(1948).3.16.22;94.123
[10-12035]
- (²⁶⁸) Siedler (PH). Koll.Z.(1934).68.89.
- (²⁶⁹) Siedler (PH). Die Chemie.(1943).56.317.
- (²⁷⁰) Siedler (PH). Wagner (E). Metall und Erz.(1938).35.3.
- (²⁷¹) Spitze (LA). Richards (DO). J.Applied.Phys.(1947).18.904.11.
- (²⁷²) Stefan (J). S.B. Akad.Wiss.Wien.(math.naturw.Klasse) (1874).69.713.
- (²⁷³) Stone. Phil.Mag.(1930).9.610.
- (²⁷⁴) Ströhhacker. Z.phys.(1930).64.248.
- (²⁷⁵) Strother - Patton - USP. 2.341.398 (8 févr.1944). Carbide and Carbone
Chem.Corp.
- (²⁷⁶) Sulman (HL). Bull.Inst.Mining.Met. n°182.(1919).
- (²⁷⁷) Sulman (HL). Trans.Inst.Min.Met.(1920).29.44.
- (²⁷⁸) Sumner (CG). Wetting and Detergency - Chemical Publishing Company-
New-York.(1937).41.
- (²⁷⁹) Sutherland (KL). Austral.Chem.Inst.J.proc.(1947).14.268.85 [10-12022]
- (²⁸⁰) Sutherland (KL). J.Phys.Colloïd Chem.(1948).52.394.425 [9-22488]
- (²⁸¹) Taggart. Taylor. Ince. Amer.Inst.Min.Met.Engrs. Techn.Pub.204.(1929)
- (²⁸²) Taggart. Taylor. Ince. Trans.A.I.M.E.(1930).87.285.

- (283) Thiessen (PA). Schoon (E). Z.Elektrochem.(1940).46.170.81.
- (284) Tomlinson - Chem.N.(1864).9.79.
- (285) Tomlinson - Phil.Mag.(1870).39.32.
- (286) Tompkins (FC). Trans.Far.Soc.(1936).32.643.
- (287) Travers (A). Chim.Industrie.(1944).52.35.43. [6-12875]
- (288) Trillat (JJ) - Metallwirtschaft. (1928).7.101.
- (289) Trillat (JJ). C.R.Acad.Sci.(1947).224.1102.3.
- (290) Trillat (JJ). Fritz (R).J.Chim.Phys.(1938).35.45.
- (291) Tschapeck (M). Koll.Z.(1942).101.209.
- (292) Valentiner (S). Koll.Z.(1938).83.1.
- (293) Vellinger (E). C.R.Acad.Sci.(1932).195.1015.18.
- (294) Vellinger (E). C.R.Acad.Sci.(1932).195.788.91.
- (295) Verhoeck (FH). Marshall (AL). J.Am.Chem.Soc.(1939).61.2737.42
- (296) Wakeham (H). Skau (EL). J.Am.Chem.Soc.(1945).67.268.72 [6-12482]
- (297) Ward (AFH) Tordai (L). Nature.(1944).154.146.7. [5.14189]
- (298) Wark (IW). J.Phys.Chem.(1933).37.623.44.
- (299) Wark. Cox. Am.Inst.Min.met.Engrs.Techn.Pub. n° 461.(1932).
- (300) Wark. Cox. Trans. A.I.M.E.(1934).112.189.
- (300bis) Went (JJ). Physica.(1941).8.233.50.
- (301) Wenzel (RN). Ind.Eng.Chem.(1936).28.988.
- (302) Wenzel (RN). J.Phys.Colloïd.Chem.(1949).53.1466.7. [11-35033]
- (303) Weyl (WA). Am.Soc.test.mat.proc.(1946).46.1506.19. [10-20481]
- (304) Wlasey - Wood.Products - (1945).50.22.
- (305) Woog (P). C.R.Acad.Sci.(1925).181.772
- (306) Woog (P) in: Sur les phénomènes de mouillabilité et les applications de ces phénomènes (Devaux) - Hermann et Cie. Paris (1942).
- (307) Yarnold (GD). Proc.Phys.Soc.(1938).50.540.
- (308) Yarnold (GD). Proc.Phys.Soc.(1940).52.191.

- (³⁰⁹) Yarnold (GD). Proc. Phys. Soc. (1946). 58.120.5 [8-2038]
- (³¹⁰) Yarnold (GD). Mason (BJ). Proc. Phys. Soc. B. (1948). 62.2.121.5.
- (³¹¹) Yarnold (GD). Mason (BJ). Proc. Phys. Soc. B. (1948). 62.2.125.8.
- (³¹²) Young (T). Phil. Mag. (1805). 165.
- (³¹³) Young (T). Phil. Trans. (1805). 54.
- (³¹⁴) Young (T). Works. Ed. Peacock. Vol. I. p. 432.
- (³¹⁵) Young. Harney. Ind. Eng. Chem. (1945). 37.675.
- (³¹⁶) Zwicky. Proc. Natl. Acad. Sci. (1939). 15.253.
- (³¹⁷) Anonyme - Discussion on the measurement of tack. Paint. Techn. (1944).
2.211.
- (³¹⁸) International Critical Tables. (1928). 4.434.
- (³¹⁹) The nature of adhesion - J. Franklin. Inst. (1950). 249.410.1 [11-34954]
- (³²⁰) BP. 572.985.
- *(³²¹) Forestier (H). Maurer (J). C. R. Acad. Sci. 1951. 232.1664-6
- *(³²²) Forestier (H). Kiehl (JP). C. R. Acad. Sci. 1950. 230.2288-90.
J. Chim. Phys. 1950. 47.165.
- *(³²³) Kiehl (JP). C. R. Acad. Sci. 1951. 232. 1666-8
- *(³²⁴) Stahl (P). C. R. Acad. Sci. 1951. 232.1669.71.

TABLE des MATIERES

Introduction	1
Plan de l'ouvrage	3

1° Partie :

Chapitre 1	9
Chapitre 2	28
Chapitre 3	38
Chapitre 4	62
Chapitre 5	73

2° Partie :

Chapitre 6	75
Chapitre 7	95
Chapitre 8	102
Chapitre 9	126
Chapitre 10	131

3° Partie :

Conclusions générales	142
Caractéristiques des surfaces employées	151
Bibliographie	157

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

L' ELECTROPHORESE

Vu :

Vu et approuvé :

Les membres du jury :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

M. PRETTRE

R. PARIS

R. BERNARD

H. DOUIN

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 3 Février 1953

Le Recteur,

A.ALLIX

